Synthese und Stabilität von Amphibolphasen und wasserfreien Na-Mg-Silikaten im System Na_2O-MgO-SiO_2-H_2O, die Kompatibilitätsbeziehungen innerhalb des Si-reichen Teils des quaternären Systems oberhalb 600 °C im Druckbereich 1 atm - 5 kb P_{H_2O} und ihre petrologische Bedeutung

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung Geowissenschaften
an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von

Peter Witte

Bochum 1975

Synthese und Stabilität von Amphibolphasen und wasserfreien Na-Mg-Silikaten im System Na_2O-MgO-SiO_2-H_2O, die Kompatibilitätsbeziehungen innerhalb des Si-reichen Teils des quaternären Systems oberhalb 600 °C im Druckbereich 1 atm - 5 kb P_{H_2O} und ihre petrologische Bedeutung

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung Geowissenschaften
an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von

Peter Witte

Bochum 1975

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung: Problemstellung und Zielsetzung	1
2. Frühere experimentelle Arbeiten	3
3. Untersuchungsmethoden	5
3.1. Hochdruckausrüstung	5
3.2. Ausgangsmaterialien und Präparation der Proben	6
3.3. Phasenanalyse	8
3.3.1. Optische Methoden	8
3.3.2. Röntgenographische Methoden	9
3.4. Chemische Analyse	10
4. Kristalline Phasen innerhalb des Si-reichen Teils des Systems Na_2O-MgO-SiO_2-H_2O	11
4.1. Synthetische Amphibolphasen	14
4.1.1. Allgemeine strukturelle und kristallchemische Grundlagen der Amphibolgruppe	14
4.1.2. Chemische Zusammensetzung der synthetisierten Amphibolphasen	21
4.1.3. Physikalische Eigenschaften der synthetisierten Amphibolphasen	26
4.1.3.1. Optische Eigenschaften	26
4.1.3.2. Röntgenographische Eigenschaften	27
4.1.4. Strukturelle und kristallchemische Aspekte der Amphibol-Mischkristallreihe $Na_2Mg_6[Si_8O_{22}](OH)_2$-$Na_3Mg_5[Si_8O_{21}(OH)](OH)_2$	37
4.1.4.1. Die Tetraederpositionen $T_{1(A,B)}$ und $T_{2(A,B)}$	41
4.1.4.2. Die Positionen M_1+M_2+M_3	41
4.1.4.3. Die Position M_4	42
4.1.4.4. Die A-Position	44
4.1.4.5. Die O_3-Position	46
4.1.4.6. Variation der Zellparameter und effektiver Ionenradius	47
4.2. Synthetische wasserfreie Na-Mg-Silikate	55
4.2.1. Die Phase $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$	55
4.2.2. Die Phase $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$	59
4.2.3. Die Phase $Na_2MgSi_4O_{10}$	64
4.2.4. Die Phase $Na_2Mg_2Si_4O_{11}$	65
4.2.5. Die Phase $Na_2MgSi_3O_8$	66
4.2.6. Die Phase $Na_4Mg_3Si_5O_{15}$	67

Seite

4.3. Die Phase X, eine Phase unbekannter Zusammensetzung 68

5. Die Stabilitätsbeziehungen der innerhalb des Si-reichen Teils des Systems Na_2O-MgO-SiO_2-H_2O auftretenden kristallinen Phasen 70

5.1. Die Stabilitätsbeziehungen der Amphibol-Mischkristallreihe $Na_2Mg_6[Si_8O_{22}](OH)_2$ - $Na_3Mg_5[Si_8O_{21}(OH)](OH)_2$ 73

5.1.1. Das Stabilitätsfeld der Phase $Na_2Mg_6[Si_8O_{22}](OH)_2$ 73

5.1.2. Das Stabilitätsfeld der Phase $Na_3Mg_5[Si_8O_{21}(OH)](OH)_2$ 82

5.1.3. Der pseudobinäre TX-Schnitt $Na_2O.6MgO.8SiO_2$-$3Na_2O.10MgO.16SiO_2$ bei P_{H_2O} = 1 kb 90

5.2. Die Stabilitätsbeziehungen der wasserfreien Na-Mg-Silikate 96

5.2.1. Das Stabilitätsfeld der Phase $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ 97

5.2.2. Das Stabilitätsfeld der Phase $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ 108

5.2.3. Das Stabilitätsfeld der Phase $Na_2MgSi_4O_{10}$ 116

5.2.4. Das Stabilitätsfeld der Phase $Na_2Mg_2Si_4O_{11}$ 122

5.2.5. Das Stabilitätsfeld der Phase $Na_2MgSi_3O_8$ 129

5.2.6. Das Stabilitätsfeld der Phase $Na_4Mg_3Si_5O_{15}$ 133

6. Die Kompatibilitätsbeziehungen innerhalb des Si-reichen Teils des quaternären Systems oberhalb 600°C bei 0.1 kb, 1 kb und 5 kb P_{H_2O} 139

6.1. Die Phasenbeziehungen innerhalb des Randsystems SiO_2-Mg_2SiO_4-H_2O 140

6.2. Die Phasenbeziehungen innerhalb des Randsystems Na_2O-SiO_2-H_2O 146

6.3. Die Phasenbeziehungen innerhalb des quaternären Systems bei P_{H_2O} = 0.1 kb 149

6.3.1. Der pseudobinäre TX-Schnitt $Na_2O.5MgO.12SiO_2$ - $Na_2O.MgO.4SiO_2$ 149

Seite

6.3.2. Der pseudobinäre TX-Schnitt $Na_2O.6MgO.8SiO_2$ - $Na_2O.MgO.3SiO_2$ 152

6.3.3. Die Topologie der Liquidusfläche 154

6.4. Die Phasenbeziehungen innerhalb des quaternären Systems bei P_{H_2O} = 1 kb 158

6.4.1. Der pseudobinäre TX-Schnitt $Na_2O.5MgO.12SiO_2$ - $Na_2O.MgO.4SiO_2$ 158

6.4.2. Der pseudobinäre TX-Schnitt $Na_2O.6MgO.8SiO_2$ - $Na_2O.MgO.3SiO_2$ 161

6.4.3. Der pseudobinäre TX-Schnitt $7MgO.8SiO_2$ - $Na_2O.6MgO.8SiO_2$ 163

6.4.4. Die Topologie der Liquidusfläche 169

6.5. Die Phasenbeziehungen innerhalb des quaternären Systems bei P_{H_2O} = 5 kb 172

6.5.1. Der pseudobinäre TX-Schnitt $Na_2O.5MgO.12SiO_2$ - $Na_2O.MgO.4SiO_2$ 172

6.5.2. Der pseudobinäre TX-Schnitt $Na_2O.6MgO.8SiO_2$ - $Na_2O.MgO.3SiO_2$ 174

6.5.3. Die Topologie der Liquidusfläche 177

7. Petrologische Schlußfolgerungen 179

7.1. Die Beziehungen der synthetischen Amphibolphasen der Mischkristallreihe $Na_2Mg_6[Si_8O_{22}](OH)_2$ - $Na_3Mg_5[Si_8O_{21}(OH)](OH)_2$ zu natürlichen Vertretern der Amphibolgruppe 179

7.2. Die Beziehungen der synthetischen Phase $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ zu natürlichen Vertretern der Osumilitgruppe 187

7.2.1. Deutungsmöglichkeiten für die Genese der meteoritischen Paragenesen mit Mineralen der Roedderit-Merrihueit-Reihe 192

7.2.2. Deutungsmöglichkeiten für die Genese der terrestrischen Paragenesen mit Mineralen der Roedderit-Merrihueit-Reihe 196

7.3. Die Beziehungen der synthetischen Phase $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ zum Mineral Tuhualit 198

7.4. Die Bedeutung der experimentellen Ergebnisse für petrologische Prozesse 202

7.4.1. Aspekte für die chondritische Protoerde 202

7.4.2. Aspekte für die Genese und Platznahme ultrabasischer Magmen 217

	Seite
Zusammenfassung	233
Verzeichnis der Abbildungen	237
Verzeichnis der Tabellen	241
Literaturverzeichnis	244

Vorwort

Die Anregung zu der vorliegenden Arbeit, die am Mineralogischen Institut der Ruhr-Universität Bochum durchgeführt wurde, verdanke ich meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. Schreyer, dem ich meinen herzlichen Dank für die ständige Unterstützung im Verlaufe der nicht immer ganz problemlosen experimentellen Untersuchung, sein stetes Interesse und die kritische Diskussion der Ergebnisse aussprechen möchte.

Mein herzlicher Dank gilt Herrn Prof. Dr. F. Seifert, der mich in die Methoden der experimentellen Petrologie einführte, für seine unermüdliche Hilfs- und Diskussionsbereitschaft. Ihm schulde ich insbesondere Dank für die aktive Unterstützung bei der Benutzung der Hochdruckanlagen des IGB-Labors.

Herrn Prof. Dr. K. Langer bin ich zu herzlichem Dank für die Unterstützung bei der Durchführung der chemischen Analysen und für die kristallchemischen Problemen gewidmete Aufmerksamkeit verpflichtet.

Herrn Prof. Dr. N. D. Chatterjee danke ich für Anregungen und Diskussionen, die zur Lösung phasenpetrologischer Probleme beigetragen haben.

Weiterhin möchte ich an dieser Stelle meinen Dank an alle Mitarbeiter des Mineralogischen Instituts der Ruhr-Universität Bochum richten, die mittelbar oder unmittelbar die vorliegende Arbeit ermöglicht haben.

1. Einleitung: Problemstellung und Zielsetzung

Die experimentelle Untersuchung des quaternären Systems Na_2O-MgO-SiO_2-H_2O leitet sich aus dem Bemühen der modernen Petrologie ab, Prozesse der Gesteinsbildung sichtbar zu machen, die sich bei rein petrographischer Betrachtungsweise nicht oder nur sehr schwer erkennen lassen. Zu diesen Prozessen müssen Genese und Platznahme einer Gruppe von ultrabasischen Gesteinen gerechnet werden, die einerseits nach dem Geländebefund alle Anzeichen einer magmatischen Entstehung aufweisen, andererseits aber wegen ihres hauptsächlich aus Mg-reichem Olivin $\pm$ Mg-reichem Pyroxen bestehenden Mineralbestandes nach den Daten des petrogenetischen Systems MgO-SiO_2(-H_2O) nur bei Temperaturen in der Größenordnung 1500 - 1600°C aus einem Magma auskristallisiert sein können. Hinsichtlich der Genese und Platznahme derart hochtemperierter ultrabasischer Schmelzen ergeben sich jedoch aus aktuogeologischer und petrologischer Sicht ganz erhebliche Probleme.

Ein erster Schritt zur Klärung dieser Fragen war der von Seifert und Schreyer (1967) durch experimentelle Untersuchung des Systems K_2O-MgO-SiO_2-H_2O geführte Nachweis, daß ultrabasische Gesteine bei Anwesenheit geringer Alkalimengen und H_2O auch aus vergleichsweise niedrigtemperierten Magmen auskristallisieren können. Aus diesem Grunde bot sich als sinnvolle Ergänzung eine Untersuchung des Systems Na_2O-MgO-SiO_2-H_2O an.

Dieses System versprach darüber hinaus auch eine Klärung einiger spezieller petrologischer Probleme: Zwar fehlte in terrestrischen Gesteinen jeglicher auf dieses System hinweisende Anhaltspunkt in Form einer Mineralphase oder einer entsprechenden chemischen Pauschalzusammensetzung, aus einigen Meteoriten war jedoch das Mineral Roedderit $(\underline{Na},K)_2(\underline{Mg},Fe)_5Si_{12}O_{30}$ als akzessorischer Gemengteil bekannt, das die innerhalb des Systems Na_2O-MgO-SiO_2 auftretende Phase $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ als wesentliche Komponente enthält. Von besonderem petrologischem Interesse erschien

hierbei die Tatsache, daß zwei dieser Meteoritenfunde der Gruppe der sogenannten Chondriten zuzuordnen sind, die mit ihrem bei terrestrischen Gesteinen unbekannten Gefügetypen und ihrer ungewöhnlichen chemischen und mineralogischen Zusammensetzung anerkanntermaßen einen sehr frühen Zustand silikatischer Materie unseres Sonnensystems widerspiegeln: Auffälligste chemische Merkmale sind ihr Mg- und Si-Reichtum und ihre gleichzeitige Armut an Al und Ca. Ihre Zusammensetzung kann in erster Näherung als "enstatitisch" eingestuft werden.

Da die modernen kosmogenetischen Theorien eine der Chondritengenese sehr ähnliche Entstehung der Erde auf dem Wege der Verdichtung primitiver kosmischer Materie mit teilweise chondritischer Zusammensetzung annehmen, waren von der genauen Kenntnis des Stabilitätsverhaltens u.a. der Phase $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ Hinweise auf möglicherweise wichtige petrologische Prozesse zu erwarten. In diesem Zusammenhang erschienen hydrothermale Untersuchungsmethoden angebracht, da Chondriten beträchtliche H_2O-Mengen in Form von Serpentinphasen und Tonmineralen enthalten können (Bass 1971), so daß der Aufbau eines H_2O-Partialdruckes während der Agglomeration der Protoerde sehr wahrscheinlich ist.

Aus ähnlichen Erwägungen heraus hatten schon Seifert und Schreyer (1969) die Stabilität der synthetischen Phase $K_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ bestimmt und erste Untersuchungen des Systems Na_2O-MgO-SiO_2-H_2O vorgenommen, die den Nachweis von Amphibolphasen erbrachten (Schreyer und Seifert 1966).

Ursprünglich sollten sich die im Rahmen dieser Untersuchung vorgesehenen Experimente auf die Bearbeitung der Amphibolphasen und der Phasen $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ und $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ beschränken. Im Fortgang der experimentellen Arbeit mußte das Ziel jedoch weiter gesteckt werden, da infolge ausgeprägter metastabiler Kristallisationsphänomene nur durch sehr umfassende Hydrothermalversuche Klarheit über die Phasenbeziehungen des quaternären Systems gewonnen werden konnten.

2. Frühere experimentelle Arbeiten

Experimentelle Daten über das wasserfreie System Na_2O-MgO-SiO_2 bei 1 atm wurden erstmals durch Arbeiten von Schairer, Yoder und Keene (1954), Schairer (1957) und Schairer und Yoder (1970) bekannt. Sie beziehen sich auf die Subsolidus- und Liquidusbeziehungen der ternären Phasen $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$, $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$, $Na_2MgSi_4O_{10}$, $Na_2Mg_2Si_4O_{11}$, $Na_2MgSi_3O_8$, $Na_4Mg_3Si_5O_{15}$, $Na_4Mg_2Si_3O_{10}$ und $Na_4MgSi_3O_8$, die sämtlich innerhalb des Si-reichen Teils des Systems auftreten (Abb. 1). Mit Ausnahme einiger Diffraktometer-Übersichtsaufnahmen in Schairer und Yoder (1970) werden über kristallographische Daten dieser Phasen keine näheren Angaben gemacht.

Über das System Na_2O-MgO-SiO_2-H_2O ist in der Literatur nichts publiziert worden, es existieren lediglich Anhaltspunkte dafür, daß die hier auftretenden Amphibolphasen schon früher synthetisiert worden sein könnten. So hat möglicherweise Iiyma (1963) als erster diese Phasen bei Hydrothermalsynthesen innerhalb des Systems Na_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O erhalten - in dieser Arbeit fehlen jedoch jegliche Angaben, die eine nähere Identifizierung der Amphibole erlauben würden. Vermutliche Na-Mg-Amphibole des quaternären Systems wurden von Gier, Cox und Young (1964) synthetisiert, kristallchemisch aber nicht in einer der nachfolgenden Diskussion entsprechenden Weise interpretiert. Schließlich führen noch Fedoseev et al. (1968) einen Fe^{3+}-führenden synthetischen Na-Mg-Amphibol an, der Beziehungen zu den Amphibolphasen des zur Diskussion stehenden Systems erkennen läßt.

Außer von den schon zitierten Vorarbeiten von Schreyer und Seifert (1966) konnte der Verfasser von experimentellen Ergebnissen über das System Na_2O-MgO-SiO_2-H_2O ausgehen, die für die vorliegende Untersuchung von F. Seifert zur Verfügung gestellt worden war.

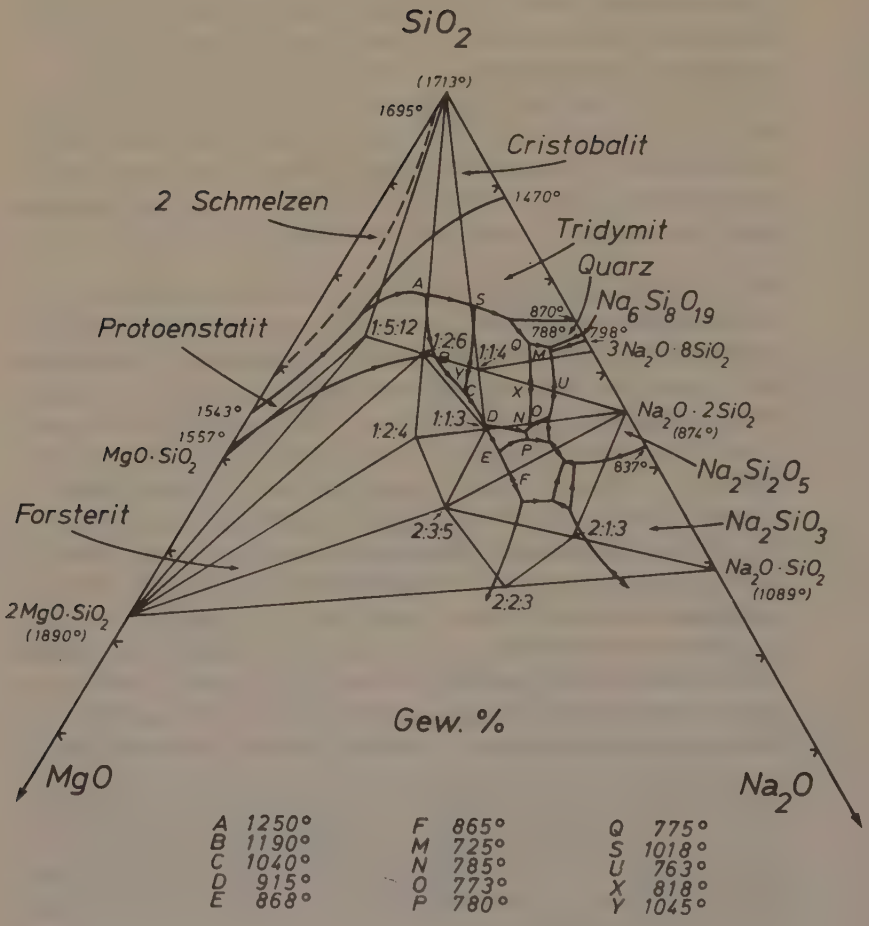

Abb. 1. Das System Na_2O-MgO-SiO_2 bei 1 atm (umgezeichnet nach Schairer, Yoder und Keene (1954) sowie Schairer und Yoder (1970)).

3. Untersuchungsmethoden

3.1. Hochdruckausrüstung

Für die Hydrothermaluntersuchungen standen die von F. Seifert konzipierten Hochdruckanlagen der Hydrothermallaboratorien und des IGB-Labors des Mineralogischen Instituts der Ruhr-Universität Bochum zur Verfügung.
Für Synthesen und Stabilitätsuntersuchungen bei Temperatur- und Druckbedingungen bis maximal 950°C/0.1kb, 900°C/0.2-0.5 kb, 850°C/1kb, 800°C/2kb und 750°C/3-5kb kam die Hydrothermaltechnik der sogenannten "offenen Bomben" (Luth und Tuttle 1963) zur Anwendung, bei der ein Pumpensystem mit Wasser als Druckmedium den erforderlichen Versuchsdruck innerhalb der Autoklaven aufbaut. Die zitierten Maximalbedingungen waren durch die Zeitstandfestigkeiten der verwendeten Bombenstähle WST. Nr. 14632 und Haynes R41 (Seifert und Langer 1971) gegeben. Die Druckmessung erfolgte durch Bourdonrohr-Manometer. Ihre Genauigkeit liegt im Druckbereich 1 - 5 kb bei $\pm$ 3 %, im Druckbereich < 1 kb steigt der Fehler in Druckmessung an. Bei 0.1 kb liegt er bei ca. $\pm$ 10 %. Für die Temperaturmessung wurden Chromel-Alumel-Thermoelemente verwendet, die aus Sicherheitsgründen bei Versuchen mit Temperaturbedingungen > 730°C regelmäßig ausgetauscht werden mußten. Die Temperaturaufzeichnung und -regelung erfolgte über Schreiber-Regler-Einheiten (Honeywell). Die Regelung war auf $\pm$ 5°C genau. Der aus Regelung, Temperaturgradienten und Eichungsfehlern resultierende Gesamtfehler der Temperaturmessung wird auf $\pm$ 10°C geschätzt.

Wegen der bei "offenen Bomben" nur über einen Bereich von maximal 4 cm innerhalb der Autoklaven gewährleisteten Thermokonstanz mußte bei der Synthese der für naßchemische Analysenmethoden benötigten größeren Probenmengen auf die Hydrothermaltechnik der sogenannten "geschlossenen Bomben" zurückgegriffen werden, bei der eine vorgewählte Wassermenge innerhalb des geschlossenen Autoklaven den gewünschten Ver-

suchsdruck für einen bestimmten Temperaturwert aufbaut. Dieses Verfahren wird ausführlich von Seifert (1966) beschrieben. Bei dem für die Synthesen in Frage kommenden Druckbereich 1 - 2 kb ist die Druckangabe auf ± 0.05 kb genau. Die prinzipiell nicht von dem Verfahren der offenen Anlage abweichende Temperaturmessung beinhaltet einen Gesamtfehler von ± 10°C.
Für Versuche bei Temperatur- und Druckbedingungen oberhalb 900°C/0.25-0.5kb, 850°C/1kb, 800°C/2kb und 750°C/3-5kb wurde die Verwendung von innengeheizten Autoklaven des IGB-Labors notwendig, wobei die entsprechenden Versuche von F. Seifert ausgeführt wurden. Die mit Argon als Druckmedium arbeitende Apparatur (Seifert 1970) gewährleistet Druckkonstanz auf ± 0.1 kb und Temperaturkonstanz auf ± 10°C. Die in die Temperaturmessung eingehende druck- und temperaturbedingte Änderung der EMK der verwendeten $Pt-Pt_{90}Rh_{10}$-Thermoelemente wurde nicht korrigiert, da nach Seifert (1974) in dem Druckbereich 1 - 5 kb bei Temperaturen zwischen 700 - 1100°C allenfalls ein Wert von + 5°C zu erwarten ist.

3.2. Ausgangsmaterialien und Präparation der Proben

Als Ausgangsmaterialien für die Hydrothermaluntersuchung fanden ternäre Gläser, Oxid-Mischungen, kristalline ternäre Phasen des Systems Na_2O-MgO-SiO_2 und quaternäre Amphibolphasen Verwendung.
Die Darstellung der ternären Gläser erfolgte auf dem Umweg über die Herstellung von binären Na-Silikat-Gläsern aus brasilianischem Quarz und bei 110°C getrocknetem Na_2CO_3 (Merck p.a.) nach den Vorschriften von Seifert und Langer (1971), denen die erforderlichen Mengen von bei 1000°C geglühtem MgO (Merck p.a.) zugesetzt wurden. Der nach der Homogenisation des Glaskuchens gravimetrisch zu beobachtende Gewichtsverlust belief sich bei 10 - 15 g ternärer Glassubstanz je nach Temperatur auf 10 - 40 mg. Da als Ursache für diesen Gewichtsverlust ein Abdampfen von Na_2O aus der Schmelze wahrscheinlich schien, wurde die Differenz durch

entsprechende Na_2CO_3-Zugabe korrigiert.
Die Herstellung von ternären Oxid-Mischungen wurde für Zusammensetzungen innerhalb des ternären Systems Na_2O-MgO-SiO_2 notwendig, die einerseits im Bereich des Liquidusfeldes des Forsterit liegen und die andererseits Mg-reicher sind als die Zusammensetzung $Na_2O.2MgO.4SiO_2$, da innerhalb des Forsterit-Feldes die Liquidustemperaturen drastisch zu Mg-reicheren Pauschalzusammensetzungen hin ansteigen (Abb. 1). Mit Rücksicht auf das zur Verfügung stehende Ofen-Material waren für die Glasherstellung Temperaturen von maximal 1450°C zu vertreten. Die Oxid-Mischungen wurden in analoger Weise wie die für die ternären Gläser benötigten Mischungen hergestellt.
Für die Stabilitätsuntersuchungen wurde synthetisches kristallines Ausgangsmaterial verwendet, das im Falle der wasserfreien Na-Mg-Silikate ausschließlich durch Temperung von Gläsern bei Atmosphärendruck dicht unter der Solidustemperatur gewonnen wurde. Die dabei als typische Entglasungsprodukte auftretenden radialstrahlig aufgebauten, mehr oder weniger sphärischen Aggregate wurden mehrmals mechanisch homogenisiert und vor der Verwendung röntgenographisch und optisch auf Vollumsatz hin überprüft. Auf analoge Weise wurden in umfangreichen Vorversuchen die Subsolidusbeziehungen des ternären Systems Na_2O-MgO-SiO_2 bei 1 atm kontrolliert, ohne daß Abweichungen von dem in Abb. 1 dargestellten Kompatibilitätsbeziehungen festgestellt werden konnten.
Die für das quaternäre System Na_2O-MgO-SiO_2-H_2O charakteristische Seltenheit von kristallinen Abbauparagenesen erlaubte nur im Falle der Phase $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ die Verwendung einer bei 700°C/ 3kb/ 48 h synthetisierten kristallinen Zweiphasenparagenese als Keim-Material für Stabilitätsuntersuchungen.
Für die Präparation der Proben waren die Vorschriften der Standard-Hydrothermaltechnik (Seifert und Langer 1971) maßgebend. Für Stabilitätsuntersuchungen wurden jeweils 20 - 30 mg Probensubstanz mit 3 - 5 mg H_2O bidest. in Edelmetall-

röhrchen eingewogen. Für Synthesen zu Analysenzwecken waren 350 - 400 mg Probensubstanz und 35 - 40 mg H_2O bidest. notwendig. Die Probenröhrchen wurden nach Beendigung des Versuchs gravimetrisch auf Dichtigkeit sowie optisch auf die Gegenwart von H_2O als Überschußphase hin kontrolliert.

3.3. Phasenanalyse

3.3.1. Optische Methoden

Die Probensubstanz wurde nach dem Öffnen der Edelmetallröhrchen mit dem Stereomikroskop auf Meniskusbildung, Anwesenheit von H_2O und Ausbildung der kristallinen Phasen hin durchgemustert. Die Syntheseprodukte waren durchweg weiß gefärbt, bei der Gruppe der wasserfreien Na-Mg-Silikate war jedoch gelegentlich eine schwache Rosa-Färbung der Probenoberfläche zu beobachten, deren Natur nicht geklärt werden konnte. Die kondensierten nichtkristallinen Phasen (H_2O-Gasphase + fluide Phase) bildeten häufig eine farblose (u.d.M. grünlich erscheinende) gelartige Masse, die stark alkalisch reagierte.
Wegen der höheren Empfindlichkeit der optischen gegenüber der röntgenographischen Bestimmung bei Mengenanteilen von kristallinen Phasen < 5 % (vergl. Seifert 1966, S. 9) wurde stets die polarisationsmikroskopische Bestimmungsmethode mit herangezogen, wobei als Kriterien Brechungsindizes, optischer Charakter, Auslöschung und Korngestalt der Syntheseprodukte überprüft wurden. Insbesondere war diese Methode zur Identifizierung isotroper Glasbruchstücke als abgeschreckte Schmelze und isotroper Späroide als abgeschreckte fluide Phase (Schreyer und Yoder 1964; Yoder und Kushiro 1969) unerläßlich.
Innerhalb der quaternären Amphibolreihe einerseits und der wasserfreien Na-Mg-Silikate andererseits ist die optische Bestimmungsmethode wegen der Feinkörnigkeit der Syntheseprodukte zur einwandfreien Identifizierung nur sehr bedingt geeignet. Der Schwerpunkt der Phasenanalyse lag hier auf der

röntgenographischen Untersuchung.
Brechungsindizes wurden nach der Einbettungsmethode bestimmt. Die dabei verwendeten Immersionsflüssigkeiten wurden mit Hilfe eines Abbé-Refraktometers geeicht.

3.3.2. Röntgenographische Methoden

Die röntgenographische Phasenanalyse erfolgte unter Verwendung eines Pulverdiffraktometers (Philips) mit Cu-Röhre (Anregungsspannung 50 kV, Heizstrom 30 mA). CuK_β-Strahlung wurde durch einen Ni-Filter eliminiert. Als Schlitzkombination diente die Koppelung von 1°-Divergenzschlitz, 0.2 mm-Auffangschlitz und 1°-Streustrahlenschlitz. Bei Übersichtsaufnahmen betrug die Zählrohr-Winkelgeschwindigkeit 1°/min, für Präzisionsaufnahmen zur Bestimmung von Gitterkonstanten wurde eine Winkelgeschwindigkeit von 0.125°/min gewählt, so daß sich in Verbindung mit dem simultanen Papiervorschub von 600 mm/ h in den Diagrammen die Relationen 1° = 1 cm und 1° = 8 cm ergaben. Für die genaue Vermessung von Reflexen wurden verschiedene kristalline Phasen als interne Standards verwendet (vergl. Tabellen 5, 6, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14), wobei als Referenzwerte die Daten der ASTM-Kartei sowie die Angaben über Si aus der Betriebsanleitung (Philips Laboratorium) herangezogen wurden. Wegen der bei ca. $2\Theta = 40°$ einsetzenden α_1-α_2-Aufspaltung der CuK_α-Strahlung wurden Reflexe bei $2\Theta < 40°$ für CuK_α (λ = 1.54178 Å), Reflexe bei $2\Theta > 40°$ dagegen für $CuK_{\alpha 1}$ (λ = 1.54051 Å) eingemessen. Die relative Intensität der einzelnen Reflexe wurde nach dem Verhältnis Reflexhöhe/ Reflexhalbwertsbreite ermittelt (bei Reflexen $2\Theta > 40°$ wurde statt der Halbwertsbreite die Drittelwertsbreite berücksichtigt). Die Angaben I/I_o in den beigefügten Tabellen beziehen sich auf einen mit 100 festgelegten Maximalwert.
Die Berechnung der Gitterkonstanten erfolgte mit dem LCLSQ-Verfahren (Burnham 1962) im Rechenzentrum der Ruhr-Universität Bochum.

3.4. Chemische Analyse

Bei der chemischen Analyse war die simultane Bestimmung von SiO_2, MgO und Na_2O sowohl des kristallinen Amphibolmaterials als auch der unter den Versuchsbedingungen koexistierenden nichtkristallinen Phasen (Schmelze + Gasphase) erforderlich. Die hydrothermal behandelten Edelmetallröhrchen mit 385 - 440 mg Inhalt wurden zu diesem Zweck nach sorgfältiger mechanischer Reinigung in einer Ni-Schale unter einem H_2O-Tropfen (bidest.) aufgestochen, dann mit einer feinen Metallschere aufgeschnitten und nach Entfernen des Bodenkörpers gründlich mit H_2O bidest. ausgespült. Das Nadelfilze bildende Amphibolmaterial wurde in der so erhaltenen Lösung durch Zerdrücken mit einem Metallspatel ausgewaschen. Noch vor der Trennung der stark alkalischen Lösung von dem kristallinen Bodenkörper wurde der Inhalt der Ni-Schale mit HCl p.a. 1:1 neutralisiert, um eine (im Vorversuch beobachtete) SiO_2-Aufnahme während des ca. 30 min dauernden Absaugvorganges in keramischem Material zu verhindern. Die neutrale Lösung wurde nach der Trennung mit H_2O bidest. auf 100 ml aufgefüllt, von denen jeweils 50 ml für die Si- und Na-Bestimmung verwendet wurden.

Die Si-Bestimmung erfolgte nach Langer (1969) als spektralphotometrische Halbmikrobestimmung von nicht stabilisierter b-Molybdatokieselsäure aus einem NaOH-Aufschluß. Na wurde nach den Vorschriften von Langer (1971) flammenphotometrisch aus einem $HClO_4$/HF-Aufschluß durch Atomemissionsspektroskopie bestimmt, während für die Mg-Bestimmung ein Verfahren der komplexometrischen Titration angewendet wurde. Dabei wurden jeweils 5 ml eines $HClO_4$/HF-Aufschlusses nach den Vorschriften der ADTA-Titration mit 0.01 m $ZnSO_4$-Lösung eingestellt und mit 0.01 m ÄDTA-Lösung bis zur deutlichen Grünfärbung titriert. Versuche einer komplexometrischen Mg-Bestimmung in der Lösung der abgetrennten nichtkristallinen Phasen ergaben gegenüber der Blindprobe kein zweifelsfreies Ergebnis.

4. Kristalline Phasen innerhalb des Si-reichen Teils des System Na_2O-MgO-SiO_2-H_2O

Aus Abb. 2 geht hervor, daß die Zusammensetzungen der kristallinen Phasen des Systems Na_2O-MgO-SiO_2-H_2O charakteristischerweise innerhalb des Si-reichen Teils des quaternären Systems liegen. Sie gliedern sich in eine Gruppe ternärer Na-Mg-Silikate, die dem Randsystem Na_2O-MgO-SiO_2 angehören, sowie in eine Gruppe quaternärer Amphibolphasen.

In der Folge wird auf diese beiden Gruppen näher eingegangen, wobei sich bei den wasserfreien Na-Mg-Silikaten teilweise offene Fragen ergeben, weil bei einer Reihe von ihnen weder die Kristallstruktur noch die Gitterkonstanten bekannt sind, da Indizierungsversuche der (außerordentlich linienreichen und z.T. einander sehr ähnlichen) Röntgen-Pulverdiagramme sämtlich fehlschlugen. Da die Feinkörnigkeit der Syntheseprodukte darüber hinaus eine sichere optische Identifizierung unmöglich machte, bleiben in diesen Fällen auch die optischen Daten weitgehend ungeklärt.

Auf eine Beschreibung der Phasen der ternären Randsysteme MgO-SiO_2-H_2O und Na_2O-SiO_2-H_2O wird verzichtet, da sich im Laufe der Untersuchung in dieser Hinsicht keine nicht schon publizierten Erkenntnisse ergeben haben. Die quaternäre Phase Loughlinit sowie die ternären sehr Na-reichen Phasen $Na_4Mg_2Si_3O_{10}$ und $Na_4MgSi_3O_9$ bleiben aufgrund ihrer geringen Stabilität für die im Rahmen dieser Arbeit zur Diskussion stehenden Druck- und Temperaturbedingungen ohne Bedeutung.

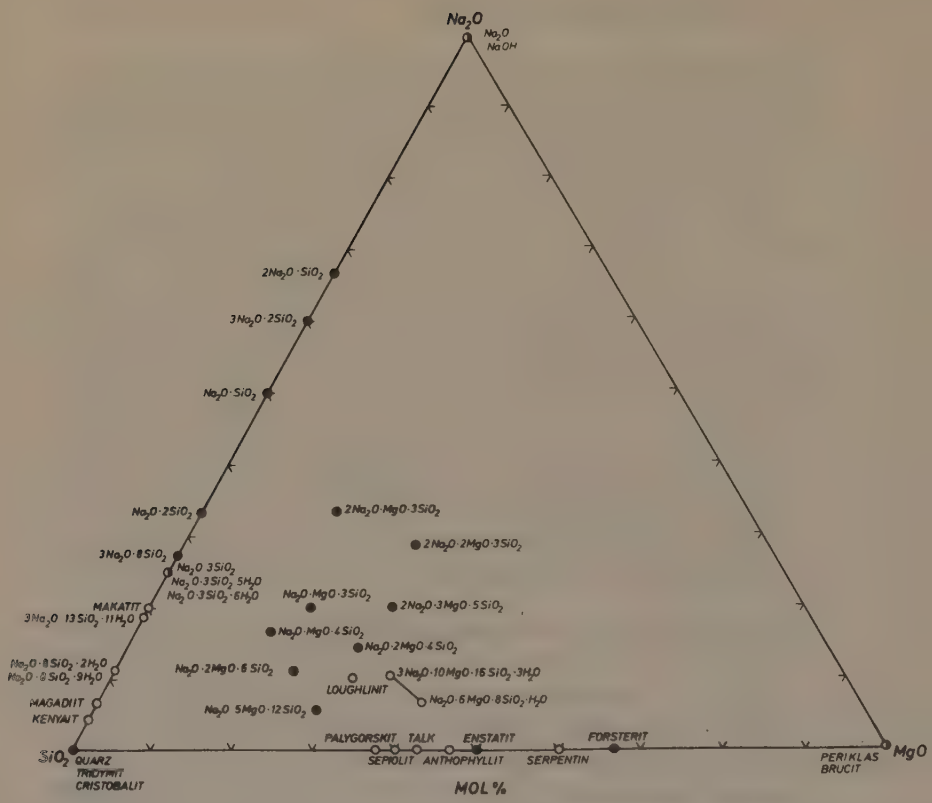

Abb. 2. Kristalline Phasen des Systems Na_2O-MgO-SiO_2-H_2O in der Projektion auf die H_2O-freie Basis. Wasserfreie Phasen sind als offene Kreise dargestellt (durch Projektion bedingte Überschneidungen werden durch halboffene Kreise angedeutet).

Quellenangaben (mit Ausnahme der Phasen des Randsystems MgO-SiO_2-H_2O):

Ternäres Randsystem MgO-SiO_2-H_2O:

Quarz, Tridymit, Cristobalit = SiO_2. Nicht eingetragen sind eine Reihe von Hydraten:

$6SiO_2.H_2O$ (Eugster 1967,

Silhydrit = $3SiO_2.H_2O$ (Gude und Sheppard 1972),

$2SiO_2.H_2O$ (Wodtcke und Liebau 1965; Hubert, Guth und Wey 1974),

$8SiO_2.5H_2O$ (Pabst 1958).

Palygorskit = $Mg_5[Si_8O_{20}](OH)_2 \cdot 8H_2O$
Sepiolit = $Mg_4Si_6O_{16} \cdot 8H_2O$
Talk = $Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2$
Anthophyllit = $Mg_7[Si_8O_{22}](OH)_2$
Enstatit = $MgSiO_3$
Serpentin = $Mg_6[Si_4O_{10}](OH)_8$
Forsterit = Mg_2SiO_4
Periklas = MgO
Brucit = $Mg(OH)_2$

Ternäres Randsystem Na_2O-SiO_2-H_2O:

Kenyait = $NaSi_{11}O_{20.5}(OH)_4 \cdot 3H_2O$ (Eugster 1967)
$Na_2O.8SiO_2.2H_2O$ und $Na_2O.8SiO_2.9H_2O$ (Iler 1964)
Magadiit = $NaSi_7O_{13}(OH)_3 \cdot 2H_2O$ (Eugster 1967)
$3Na_2O.13SiO_2.11H_2O$ (Baker et al. 1950)
Makatit = $NaSi_2O_3(OH)_3 \cdot H_2O$ (Sheppard, Gude und Hay 1969; persönliche Mitteilung in Eugster 1969)
$Na_2O.3SiO_2 = Na_2Si_3O_7$ (Jamieson 1967), $Na_2O.3SiO_2.5H_2O$ und $Na_2O.3SiO_2.6H_2O$ (Rowe et al. 1967)
$3Na_2O.8SiO_2 = Na_6Si_8O_{19}$ (Williamson und Glasser 1965)
$Na_2O.2SiO_2 = Na_2Si_2O_5$ Na-Disilikat (Kracek 1930)
$Na_2O.SiO_2 = Na_2SiO_3$ Na-Metasilikat (Kracek 1930)
$3Na_2O.2SiO_2 = Na_6Si_4O_7$ Na-Pyrosilikat (Kautz et al. 1970)
$2Na_2O.SiO_2 = Na_4SiO_4$ Na-Orthosilikat (Kautz et al. 1970)

Ternäres Randsystem Na_2O-MgO-SiO_2 (Schairer, Yoder und Keene 1954):

$Na_2O.5MgO.12SiO_2 = Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$
$Na_2O.2MgO.6SiO_2 = Na_2Mg_2Si_6O_{15}$
$Na_2O.MgO.4SiO_2 = Na_2MgSi_4O_{10}$
$Na_2O.2MgO.4SiO_2 = Na_2Mg_2Si_4O_{11}$
$Na_2O.MgO.3SiO_2 = Na_2MgSi_3O_8$
$2Na_2O.3MgO.5SiO_2 = Na_4Mg_3Si_5O_{15}$
$2Na_2O.2MgO.3SiO_2 = Na_4Mg_2Si_3O_{10}$
$2Na_2O.MgO.3SiO_2 = Na_4MgSi_3O_9$

Quaternäres System:

Loughlinit = $Na_2Mg_3Si_6O_{16}\cdot 8H_2O$ (Fahey, Ross und Axelrod 1960)
$Na_2O.6MgO.8SiO_2.H_2O$ - $3Na_2O.10MgO.16SiO_2.3H_2O$ = Amphibol-Mischkristallreihe $Na_2Mg_6[Si_8O_{22}](OH)_2$-$Na_3Mg_5[Si_8O_{21}(OH)](OH)_2$ (diese Arbeit).

4.1. Synthetische Amphibolphasen

4.1.1. Allgemeine strukturelle und kristallchemische Grundlagen der Amphibolgruppe

Unter den gesteinsbildenden Silikaten spielen die Amphibole eine bedeutende Rolle, da Vertreter dieser Gruppe als wichtige Gemengteile in einer ganzen Reihe von Gesteinstypen auftreten. Die Amphibolgruppe zeichnet sich durch eine ungewöhnlich große chemische Variationsbreite aus: Sie erfaßt praktisch alle für die silikatische Gesteinsbildung wichtigen Oxide. Dieser besondere Aspekt hat sich lange Zeit erschwerend auf die systematische Gliederung ausgewirkt, obwohl die Amphibolstruktur in ihren wesentlichen Merkmalen seit der Bestimmung der Tremolitstruktur durch Warren (1929) bekannt war.
Die kristallchemische Basis der Amphibolstruktur bildet ein Gerüst von 24 Anionen, deren maximal 48 und minimal 46 negative Valenzen durch einen sehr differenzierten Einbau von Kationen abgesättigt werden. In der Mehrzahl der Fälle ist das Anionengerüst mit 24 Sauerstoffen identisch, von denen charakteristischerweise zwei durch die Bindung von jeweils einem Proton als Hydroxylgruppen innerhalb der Struktur in Erscheinung treten. Die beiden OH-Gruppen können aber ganz oder teilweise durch F^-, in selteneren Fällen auch durch Cl^- ersetzt werden. Darüber hinaus fehlen bei den sogenannten Oxyamphibolen Protonen, so daß zum Ausgleich der durch überschüssiges O^{2-}-bedingten negativen Ladung Kationen mit er-

höhter Oxidationsstufe in das Gitter eintreten müssen. Die allgemeine Strukturformel definiert die Kationenplätze für 24 Anionen wie folgt:

$$W^{VIII-XII}_{0-1}\ X^{VI-VIII}_{2}\ Y^{VI}_{5}\ Z^{IV}_{8}\ O_{22}\ (O, OH, F, Cl)_2$$

Die durch unterschiedliche Koordinationszahlen gekennzeichneten Gitterplätze W, X, Y und Z können bei natürlichen Amphibolphasen durch folgende Kationen belegt werden (Reihenfolge nach Wertigkeit und abnehmendem effektivem Ionenradius (Shannon und Prewitt (1969), die häufigsten Kationen sind unterstrichen):

$W = K^{+}, \underline{Na}^{+}, Ba^{2+}, Pb^{2+}, Ca^{2+}$

$X = \underline{Na}^{+}, Li^{+}, \underline{Ca}^{2+}, Mn^{2+}, \underline{Fe}^{2+}, \underline{Mg}^{2+}, Ni^{2+}$

$Y = \underline{Fe}^{2+}, \underline{Zn}^{2+}, \underline{Mg}^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Al^{3+}, Ti^{4+}$

$Z = Be^{2+}, \underline{Al}^{3+}, \underline{Si}^{4+}, P^{5+}$

Der räumlichen Anordnung der vierfach koordinierten Position Z, die Si (und Al) aufnimmt, kommt besondere Bedeutung zu, da dieses Tetraeder in der Amphibolstruktur über Brückensauerstoffe zu Si_4O_{11}-Zweierdoppelketten verknüpft wird, die in Richtung der kristallographischen c-Achse verlaufen. Der Identitätsabstand innerhalb der Kette beträgt zwei SiO_4-Tetraeder, für natürliche und synthetische Amphibolphasen schwankt c_o zwischen 5.23 - 5.33 Å. Die periodische Abfolge von Si_4O_{11}-Einheiten in Richtung [001] läßt pseudohexagonale Ringe parallel (100) innerhalb der Struktur entstehen, deren Tetraederbasisflächen und -spitzen jeweils in eine gemeinsame Richtung weisen (vergl. Abb. 6).
Die relative Anordnung der Zweierdoppelketten zueinander schafft die Voraussetzungen für den Eintritt größerer Kationen: Durch Translation um 1/2 c_o einer von zwei benachbarten Ketten, deren Tetraederspitzen in Richtung [100] einander zugekehrt sind, entsteht eine bandförmige Einheit, in

deren zentralem Teil die stets durch größere Kationen, besetzten Positionen M_1, M_2, M_3 und M_4 lokalisiert sind. Die "sandwichartige Füllung" dieser Koordinationspolyeder bildet ebenfalls ein parallel (100) in Richtung [001] verlaufendes Band.
Den in der allgemeinen Strukturformel definierten 2 X-Kationenplätzen entsprechen 2 M_4-Positionen, die (je nach der chemischen Zusammensetzung der Amphibolphase) entweder 6- oder 8-fach koordiniert sind. Die 5 Y-Gitterplätze sind stets oktaedrisch koordiniert, sie gliedern sich in die jeweils zweimal vertretenen Positionen M_1 und M_2 sowie in die nur einmal vorhandene Position M_3. Innerhalb des von den M-Positionen gebildeten Polyederbandes wechseln in Richtung [001] vier in der Reihenfolge M_4, M_1, M_1, M_4 nebeneinander liegende Polyeder mit drei Oktaedern in der Folge M_2, M_3, M_2 ab. Im Gegensatz zu den M_1- und M_3-Oktaedern verbinden die Koordinationspolyeder M_2 und M_4 die Zweierdoppelketten aus SiO_4-Tetraedern.

Die in der allgemeinen Strukturformel auftretenden zwei Protonen binden eine negative Valenz des als O_3 bezeichneten Sauerstoffs, der nicht der Si_4O_{11}-Kette angehört. Diese spezielle Sauerstoff-Position liegt in Richtung [100] unmittelbar vor und hinter der Position M_3 mit M_3 als Symmetriezentrum. Ihre besondere Bedeutung liegt - abgesehen von der Bindung von H^+ - darin, daß sie durch andere Anionen wie F^- oder Cl^- besetzt werden kann.
W bezeichnet die 8- bis 12-fach koordinierte A-Position im Symmetriezentrum zweier mit den Tetraederbasisflächen einander zugekehrter pseudohexagonaler Kettenringe, die eine kristallchemische Sonderstellung einnimmt. Anders als die M-Positionen kann die A-Position frei bleiben, ohne daß die Amphibolstruktur instabil wird.
Das für ein Silikat sehr hohe Angebot von fünf verschiedenen für größere Kationen geeigneten Gitterplätzen ermöglicht eine Vielzahl kristallchemischer Substitutionen. In der einfachsten Form findet ein isomorpher Ersatz eines Kations

durch ein anderes mit gleicher Ladung statt. Diese Art der einfachen Substitution ist praktisch auf allen Positionen außerhalb der Tetraederketten möglich. Für den Chemismus natürlicher Amphibole sind in diesem Zusammenhang die wahlweise Besetzung von M_4 durch Ca^{2+}, Mg^{2+} oder Fe^{2+} und die Substitutionen $Mg^{2+} = Fe^{2+}$ bzw. $Al^{3+} = Fe^{3+}$ in den Oktaederpositionen von besonderer Bedeutung. Die große Vielfalt von Amphibolphasen ist jedoch auf die Wechselbeziehung der gekoppelten Substitution zurückzuführen, bei der beim Ersatz eines Kations durch ein anderes mit abweichender Wertigkeit ein Ladungsausgleich an anderer Stelle des Kristallgitters entweder wiederum durch Kationenwechsel oder durch zusätzlichen Eintritt eines Kations in eine Leerstelle erfolgt. Die Amphibolstruktur hat für diesen Mechanismus aufgrund der in ihr unterscheidbaren drei Einheiten: Si_4O_{11}-Doppelkette, M-Polyederband und A-Position vier verschiedene Variationsmöglichkeiten, die bei Berücksichtigung der in natürlichen Amphibolen am häufigsten vertretenen Atome Na, Ca, Mg, Si und Al zu insgesamt 6 gekoppelten Substitutionen führen:

1. Substitution nur innerhalb des Polyederbandes:

$$Ca^{VIII} + Mg^{VI} = Na^{VIII} + Al^{VI}$$

2. Substitution innerhalb des Polyederbandes und der Tetraederkette:

$$Mg^{VI} + Si^{IV} = Al^{VI} + Al^{IV}$$

$$Na^{VIII} + Si^{IV} = Ca^{VIII}Al^{IV}$$

3. Substitution innerhalb der Tetraederkette und der A-Position:

$$Si^{IV} = Na^{VIII-XII} + Al^{IV}$$

4. Substitution innerhalb des Polyederbandes und der A-Position:

$$Ca^{VIII} = Na^{VIII} + Na^{VIII-XII}$$

$$Al^{VI} = Mg^{VI} + Na^{VIII-XII}$$

Mit Hilfe dieser 6 gekoppelten Substitutionen lassen sich unter Einbeziehung der einfachen Substitution $Ca^{VIII} = Mg^{VIII}$ insgesamt 11 Amphibolphasen definieren, die als kristallchemische Endglieder aufgefaßt werden können. Die Vormachtstellung bestimmter Elemente erlaubt die Unterteilung dieser 11 Basisamphibole in folgende drei Gruppen:

1. Mg-Amphibole (Ca + Na = 0)

Anthophyllit	$Mg_7[Si_8O_{22}](OH)_2$
Al-Anthophyllit	$Mg_5Al_2[Si_6Al_2O_{22}](OH)_2$

2. Ca-Amphibole (Ca > Na)

Tremolit	$Ca_2Mg_5[Si_8O_{22}](OH)_2$
Tschermakit	$Ca_2Mg_3Al_2[Si_6Al_2O_{22}](OH)_2$
Edenit	$NaCa_2Mg_5[Si_7AlO_{22}](OH)_2$
Pargasit	$NaCa_2Mg_4Al[Si_6Al_2O_{22}](OH)_2$

3. Na-Amphibole (Na > Ca)

Richterit	$Na_2CaMg_5[Si_8O_{22}](OH)_2$
Sundiusit	$Na_2CaMg_3Al_2[Si_6Al_2O_{22}](OH)_2$
Eckermannit	$Na_3Mg_4Al[Si_8O_{22}](OH)_2$
Miyashiroit	$Na_3Mg_3Al_2[Si_7AlO_{22}](OH)_2$
Glaukophan	$Na_2Mg_3Al_2[Si_8O_{22}](OH)_2$

Durch diese 11 Phasen lassen sich natürliche Amphibole kristallchemisch sinnvoll charakterisieren, wenn die jeweils zusätzlich realisierten einfachen und gekoppelten Substitutionen berücksichtigt werden. In Tabelle 1 sind als wichtige Vertreter die durch die Substitutionen $Mg^{2+} = Fe^{2+}$ und $Al^{3+} = Fe^{3+}$ ableitbaren Ferro- und Ferrianaloga aufgeführt.

Nach einem Vorschlag von Phillips (1966) lassen sich die kristallchemischen Beziehungen der 9 Endglieder der Ca- und Na-Amphibole anschaulich in einem Würfeldiagramm darstellen

(linker Teil der Abbildung 40). Dieses Schema erlaubt die Einbeziehung der Mg-Amphibole unter der Voraussetzung, daß die Substitutionslinie Ca = 2 Na an ihrem Endpunkt bei der Phase Tremolit in eine Substitutionslinie Ca = Mg übergeht. Diese neue Substitution leitet einerseits vom Tremolit zum Anthophyllit und andererseits vom Tschermakit zum Al-Anthophyllit über, wobei die Reihe der Mg-Amphibole ebenso wie die der Ca-Amphibole durch die gekoppelte Substitution Mg + Si = 2 Al verbunden wird. Die für Mischkristalle der Al-Anthophyllit-Reihe wichtige gekoppelte Substitution Na + Al = Si ist auch bei dieser Erweiterung des Substitutionsschemas auf die gesamte Amphibolgruppe noch darstellbar.
Die große Anzahl kristallchemischer Reaktionen beeinflußt die Metrik der Amphibolzelle in erheblichem Maße. Der überwiegende Teil der natürlichen Amphibolphasen weist monokline Symmetrie auf, in einigen Fällen führt die Besetzung der M_4-Position allein oder in Kombination mit einem Wechsel in den Oktaederpositionen zu einer Symmetrieerhöhung. So ist die Struktur des Holmquistit, der sich formal durch Ersatz des Na in der M_4-Position durch Li vom Glaukophan ableitet, rhombisch, und die monokline Struktur des Tremolit geht bei vollständiger Substitution des Ca durch Mg in die rhombische Anthophyllitstruktur über. Diese Symmetrieerhöhung geht jedoch innerhalb der Mischkristallreihe $Mg_7[Si_8O_{22}](OH)_2$ - $Fe_7[Si_8O_{22}](OH)_2$ wieder verloren - das Fe-reiche Endglied Grunerit ist wiederum monoklin, während bei der analogen Mischkristallreihe der Al-Anthophyllite die Strukturen rhombisch bleiben.
Klinoamphibole enthalten 2 Formeleinheiten pro Elementarzelle, bei den rhombischen Orthoamphibolen erhöht sich der Inhalt der Elementarzelle durch die Beziehung:

$$a_o \text{rhombisch} = 2\, a_o \text{monoklin} \cdot \sin \beta$$

auf Z = 4.

Tabelle 1

Ferro- und Ferrianaloga der 11 Basisamphibole

	A	M_4+M_4	$2M_1+2M_2+M_3$	$4T_1+4T_2$	O_{22} $(OH)_2$	
I.	-	MgMg	Mg_5	Si_8		Anthophyllit
	-	FeFe	Fe_5	Si_8		Grunerit
	-	MgMg	Mg_3Al_2	Si_6Al_2		Al-Anthophyllit
	-	FeFe	Fe_3Al_2	Si_6Al_2		Ferro-Al-Antho-phyllit
II.	-	CaCa	Mg_5	Si_8		Tremolit
	-	CaCa	Fe_5	Si_8		Ferrotremolit
	-	CaCa	Mg_3Al_2	Si_6Al_2		Tschermakit
	-	CaCa	Fe_3Al_2	Si_6Al_2		Ferrotschermakit
	Na	CaCa	Mg_5	Si_7Al		Edenit
	Na	CaCa	Fe_5	Si_7Al		Ferroedenit
	Na	CaCa	Mg_4Al	Si_6Al_2		Pargasit
	Na	CaCa	Fe_4Al	Si_6Al_2		Ferropargasit
	Na	CaCa	Mg_4Fe	Si_6Al_2		Magnesiohastingsit
	Na	CaCa	Fe_4Fe	Si_6Al_2		Hastingsit
III.	Na	NaCa	Mg_5	Si_8		Richterit
	Na	NaCa	Fe_5	Si_8		Ferrorichterit
	Na	NaCa	Mg_3Al_2	Si_6Al_2		Sundiusit
	Na	NaCa	Fe_3Fe_2	Si_6Al_2		Mboziit
	Na	NaNa	Mg_4Al	Si_8		Eckermannit
	Na	NaNa	Fe_4Al	Si_8		Ferroeckermannit
	Na	NaNa	Mg_4Fe	Si_8		Magnesioarfvedsonit
	Na	NaNa	Fe_4Fe	Si_8		Arfvedsonit
	Na	NaNa	Mg_3Al_2	Si_7Al		Miyashiroit
	Na	NaNa	Fe_3Al_2	Si_7Al		Ferromiyashiroit
	-	NaNa	Mg_3Al_2	Si_8		Glaukophan
	-	NaNa	Fe_3Al_2	Si_8		Ferroglaukophan
	-	NaNa	Mg_3Fe_2	Si_8		Magnesioriebeckit
	-	NaNa	Fe_3Fe_2	Si_8		Riebeckit

Die innerhalb des Systems Na_2O-MgO-SiO_2-H_2O synthetisierten Amphibolphasen lassen sich keinem der 11 Basisamphibole der Amphibolgruppe zuordnen, ihre chemische Zusammensetzung läßt sie eine Sonderstellung einnehmen.

4.1.2. Chemische Zusammensetzung der synthetisierten Amphibolphasen

Schreyer und Seifert (1966) hatten innerhalb des Systems Na_2O-MgO-SiO_2-H_2O synthetisierte Amphibolphasen auf eine Mischkristallreihe eingrenzen können, deren Na-armes Endglied mit einer molaren Zusammensetzung $Na_2O.6MgO.8SiO_2.H_2O$ der Strukturformel $Na(NaMg)Mg_5\left[Si_8O_{22}\right](OH)_2$ entsprach. Diese Phase wurde von beiden Autoren in Analogie zu dem von Gibbs et al. (1962) beschriebenen synthetischen Fluormagnesiorichterit $Na(NaMg)Mg_5\left[Si_8O_{22}\right]F_2$ als Magnesiorichterit bezeichnet. Die kristallchemische Grundlage der von diesem Endglied ausgehenden Mischkristallbildung stellte nach Auffassung von Schreyer und Seifert (1966) die gekoppelte Substitution Na + H = Mg dar, die scheinbar zu einem Na-reichen Endglied der Zusammensetzung $2Na_2O.4MgO.8SiO_2.2H_2O$ führte (Abb. 3). Die entsprechende Strukturformel $Na(NaNa)NaMg_4\left[Si_8O_{20}(OH)_2\right](OH)_2$ warf aber kristallchemische Probleme hinsichtlich des vierten Na-Atoms auf, das zwangsläufig in eine der oktaedrisch koordinierten M-Positionen der Amphibolstruktur eintreten mußte. Angesichts des großen effektiven Ionenradius des Na^{VI} (Shannon und Prewitt 1969) erschien der Einbau des Na-Atoms in eine Oktaederposition wenig wahrscheinlich. Aus diesem Grunde ergab sich die Notwendigkeit einer analytischen Überprüfung der chemischen Zusammensetzung des Na-reichen Endgliedes der Amphibolreihe.

Bei der Wahl der für die Synthese dieser Phase geeigneten Pauschalzusammensetzung waren folgende Möglichkeiten zu berücksichtigen:

1. Die von Schreyer und Seifert (1966) beobachtete Mischkristallbildung ist tatsächlich auf die Substitution Na + H = Mg zurückzuführen; sie endet nur bei einem geringeren Substitutionsgrad als ursprünglich angenommen.

2. Die Ursache der Mischkristallbildung ist in einer anderen Substitution zu suchen. Für diesen Fall läßt sich der Variationsbereich der zu Na-reicheren Amphibolen führenden Substitutionen etwas einengen: Die durch die allgemeine Strukturformel der Amphibole definierten Kationenplätze sind bei der Phase $Na(NaMg)Mg_5[Si_8O_{22}](OH)_2$ vollständig besetzt, so daß als Substitutionstyp nur der weitere Ersatz von Mg- durch Na-Atome bei gleichzeitigem Eintritt von H^+ zwecks Ladungsausgleich innerhalb der Struktur in Fragekommt. Das Na/H-Verhältnis kann dabei den Wert 1.0 nicht überschreiten, da sich die Amphibolphase $Na(NaMg)Mg_5[Si_8O_{22}](OH)_2$ nicht mehr durch zusätzliche Na-Atome "stopfen" läßt. Insofern erscheinen nur Substitutionen mit einem Na/H-Verhältnis < 1.0 möglich. Für die Existenz einer derartigen, zu etwas Na-ärmeren Mischkristallen überleitenden Substitution sprachen Angaben von Gier, Cox und Young (1964), die innerhalb des Systems Na_2O-MgO-SiO_2-H_2O zwei Amphibolphasen der Zusammensetzung $Na_{2.5}Mg_5[Si_8O_{20.5}(OH)_{1.5}](OH)_2$ und $Na_{2.2}Mg_{5.6}[Si_8O_{21.4}(OH)_{0.6}](OH)_2$ synthetisiert hatten. Beide Phasen leiten sich von dem Magnesiorichterit durch die Substitution Na + 3H = 2Mg ab, die eine Kationenposition innerhalb der Magnesiorichteritstruktur freiwerden läßt. Als theoretisches Endglied, das noch der Minimum-Bedingung der Amphibolstruktur von 7 größeren Kationen genügen würde, kommt ein Amphibol mit der Strukturformel $o(NaNa)NaMg_4[Si_8O_{19}(OH)_3](OH)_2$ in Betracht (Abb. 3). Aber auch bei dieser Phase müßte wie bei dem hypothetischen Amphibol $Na_4Mg_4[Si_8O_{20}(OH)_2](OH)_2$ ein Na-Atom in eine der Oktaederpositionen M_1-M_2-M_3 eintreten. Da dieser Fall erst dann gegeben ist, wenn die Mischkristallbildung über den von Gier, Cox und Young (1964) beschriebenen Amphibol $Na_{2.5}Mg_5[Si_8O_{20.5}(OH)_{1.5}](OH)_2$ hinausgeht, ist eine Mischkristallbildung bis zu dieser Phase von vorneherein nicht auszuschließen.

Für die beiden unter Punkt 1. und 2. erwähnten Fragestellungen erschien die Analyse des Syntheseproduktes auf der Zusammensetzung $Na_2O.2MgO.4SiO_2$ am zweckmäßigsten. Die Synthe-

sen wurden aus einem entsprechenden Glas mit 10 Gew% H_2O bei 600°C/ 1kb und 600°C/ 2kb bei einer Versuchsdauer zwischen 66 und 963 Stunden durchgeführt. Bei den erhaltenen Amphibolphasen wurden die Oxide Na_2O, MgO und SiO_2 bestimmt, die durch Auswaschen des Kristallisats abgetrennten koexistierenden nichtkristallinen Phasen wurden auf ihr SiO_2/Na_2O-Verhältnis hin analysiert.

In Tabelle 2 sind die Analysenergebnisse von 13 Hydrothermalsynthesen zusammengefaßt: Auf der Basis von 24 (O, OH) ergibt sich für das Na-reiche Endglied der Mischkristallreihe gute Übereinstimmung mit der Strukturformel $Na(NaNa)Mg_5\left[Si_8O_{21}(OH)\right](OH)_2$. Die dieser Strukturformel entsprechende Zusammensetzung $3Na_2O.10MgO.16SiO_2.3H_2O$ liegt bei 50 Mol% der ursprünglich von Schreyer und Seifert (1966) vermuteten Mischbarkeit. Das SiO_2/Na_2O-Verhältnis der koexistierenden nichtkristallinen Phasen bestätigt das Molverhältnis 3:10:16:3, da der Mittelwert von 13 Analysen mit 2.04 dicht an dem für eine Paragenese $Na_3Mg_5\left[Si_8O_{21}(OH)\right](OH)_2$ + H_2O-gesättigte Schmelze + H_2O-reiches Gas gültigen Wert von 2.00 liegt.

Zwei zu Kontrollzwecken ausgeführte Analysen des Na-armen Endgliedes Magnesiorichterit ergaben keine Abweichung von der Zusammensetzung $Na_2O.6MgO.8SiO_2.H_2O$ (Tabelle 3), so daß die Existenz einer durch die Substitution Na + H = Mg verbundenen Mischkristallreihe mit den Endgliedern $Na_2Mg_6\left[Si_8O_{22}\right](OH)_2$ und $Na_3Mg_5\left[Si_8O_{21}(OH)\right](OH)_2$ als gesichert angesehenwerden muß (Abb. 3).

(Die Analysenergebnisse geben keinen Aufschluß darüber, ob nicht trotzdem eine zweite Amphibol-Mischkristallreihe innerhalb des Systems Na_2O-MgO-SiO_2-H_2O existiert; diese Frage kann jedoch aufgrund der in Abschnitt 6 diskutierten Kompatibilitätsbeziehungen verneint werden).

Tabelle 2

Analysen von 13 aus Glas der Zusammensetzung $Na_2O.2MgO.4SiO_2$ hydrothermal synthetisierten Amphibolen

Nr.	Synthesebedingungen: P (kb), T (°C), h	SiO_2	MgO	Na_2O	H_2O*)	SiO_2/Na_2O**)
1	2, 600, 117	59.1	25.8	11.8	3.1	1.92
2	2, 600, 117	59.4	25.6	11.9	3.1	1.77
3	2, 600, 963	59.1	25.1	11.7	4.1	2.28
4	2, 600, 963	59.4	25.4	11.3	3.9	2.10
5	2, 600, 69	59.6	25.3	11.9	3.2	2.02
6	2, 600, 69	59.5	26.0	11.5	3.0	2.15
7	2, 600, 67	59.8	25.2	11.5	3.5	2.02
8	2, 600, 67	60.1	24.9	11.9	3.1	1.95
9	2, 600, 66	60.0	24.9	12.0	3.1	1.93
10	2, 600, 66	59.3	25.5	11.9	3.3	2.01
11	2, 600, 66	60.0	24.8	11.9	3.3	2.26
12	1, 600, 169	60.8	25.1	11.7	2.4	1.96
13	1, 600, 169	60.2	25.3	11.7	2.9	2.09

Bezogen auf 24 (O, OH):	Si	Mg	Na	OH
1	7.92	5.15	3.06	2.94
2	7.97	5.12	3.09	2.77
3	7.85	4.97	3.01	3.63
4	7.89	5.02	2.91	3.45
5	7.98	5.05	3.09	2.86
6	7.98	5.19	2.99	2.68
7	7.97	5.00	2.97	3.11
8	8.05	4.97	3.08	2.76
9	8.04	4.97	3.11	2.77
10	7.94	5.09	3.09	2.94
11	8.02	4.94	3.08	2.94
12	8.18	5.03	3.05	2.15
13	8.06	5.05	3.03	2.59
$\bar{x}$:	7.99	5.04	3.04	2.82

Sollwert für $Na_3Mg_5[Si_8O_{21}(OH)](OH)_2$:	59.92	25.13	11.59	3.36	2.04

*) Differenz auf 100 Gew.%

**) SiO_2/Na_2O-Verhältnis der koexistierenden nichtkristallinen Phasen (Mol %)

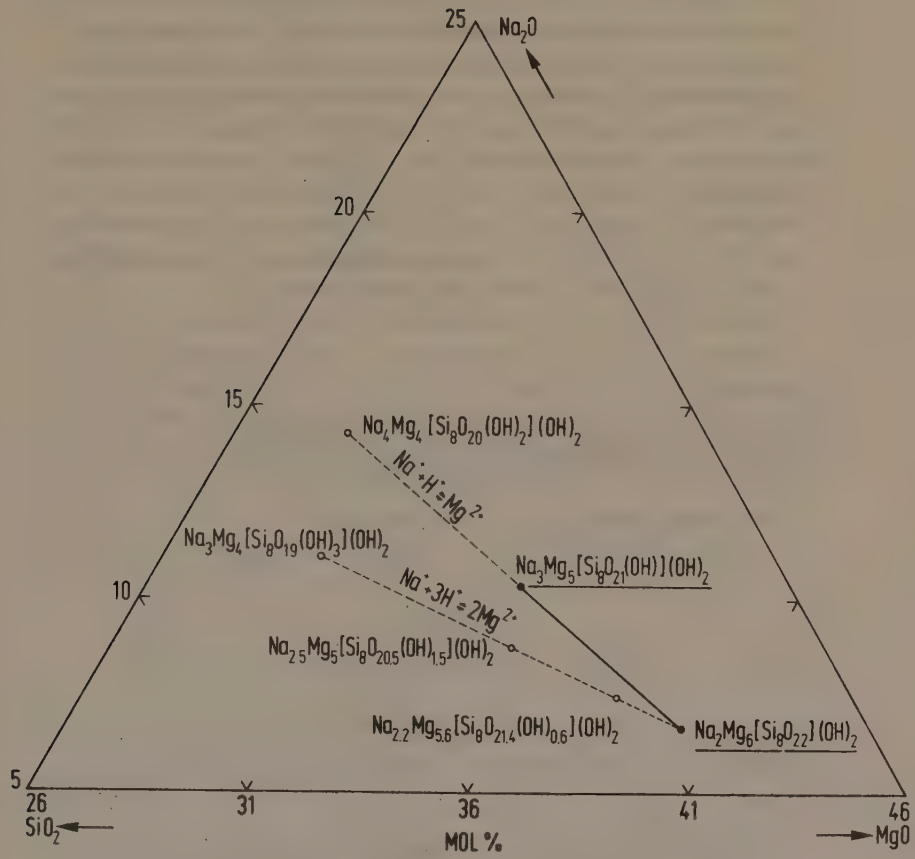

Abb. 3. Der Verlauf der die Amphibol-Mischkristallreihe $Na_2Mg_6[Si_8O_{22}](OH)_2$ - $Na_3Mg_5[Si_8O_{21}(OH)](OH)_2$ verbindenden Substitutionslinie Na + H = Mg in der Projektion auf die H_2O-freie Basis eines Ausschnittes des Systems Na_2O-MgO-SiO_2-H_2O. Die Verlängerung der Substitutionslinie in den alkalireicheren Teil des Systems führt zu dem hypothetischen Endglied $Na_4Mg_4[Si_8O_{20}(OH)_2](OH)_2$ (Schreyer und Seifert 1966). Eine zweite (hypothetische) Substitutionslinie Na + 3 H = 2 Mg verbindet die Phase $Na_2Mg_6[Si_8O_{22}](OH)_2$ mit den von Gier, Cox und Young (1964) beschriebenen Amphibolphasen und endet an dem hypothetischen Endglied mit der Strukturformel $o(NaNa)NaMg_4[Si_8O_{19}(OH)_3](OH)_2$.

In der nachfolgenden Diskussion wird das Na-reiche Endglied wegen der um eine OH-Gruppe erhöhten Hydratationsstufe als Hydromagnesiorichterit bezeichnet, obwohl die Ausdehnung des Terminus "Magnesio" auf diesen synthetischen Amphibol eigentlich nicht völlig gerechtfertigt erscheint: Aufgrund des völligen Ersatzes des Ca durch Na im Vergleich zum Richterit sensu stricto $Na_2CaMg_5[Si_8O_{22}](OH)_2$ sollte die Phase $Na_3Mg_5[Si_8O_{21}(OH)](OH)_2$ eher als "Hydronatriorichterit" eingestuft werden. In diesem Falle ließe aber die Nomenklatur den speziellen kristallchemischen Bezug zu dem Endglied $Na_2Mg_6[Si_8O_{22}](OH)_2$ nicht mehr klar erkennen.

Tabelle 3

Analysen von zwei aus Oxid-Mischungen der Zusammensetzung $Na_2O.6MgO.8SiO_2$ hydrothermal synthetisierten Amphibolen

Nr.	Synthesebedingungen: P (kb), T (°C), h	Gew.% SiO_2	MgO	Na_2O	H_2O*)
1	1, 750, 74	59.7	30.8	7.72	1.78
2	1, 770, 119	59.1	30.9	7.62	2.38
Bezogen auf 24 (O, OH):		Si	Mg	Na	OH
		8.02	6.16	2.02	1.60
		7.90	6.15	1.98	2.12
Sollwert $Na_2Mg_6[Si_8O_{22}](OH)_2$:		59.89	30.14	7.72	2.24

4.1.3. Physikalische Eigenschaften der synthetisierten Amphibolphasen

Die Mischkristallreihe $Na_2Mg_6[Si_8O_{22}](OH)_2$-$Na_3Mg_5[Si_8O_{21}(OH)](OH)_2$ kristallisiert im Hydrothermalversuch schon nach 48 Stunden in Form von sich aus einzelnen Amphibolnädelchen zusammensetzenden radialstrahligen Aggregaten. Einphasige Syntheseprodukte bilden stets weiße filzartige Massen. Hinsichtlich der Kristallitgröße ergeben sich charakteristische Unterschiede innerhalb

der Amphibolreihe: Die Phase $Na_2Mg_6[Si_8O_{22}](OH)_2$ kristallisiert in Nädelchen, die bei einer maximalen Länge von 300 µ nur einen Durchmesser von 10 µ aufweisen, während die Kristalle des Na-reichen Endgliedes $Na_3Mg_5[Si_8O_{21}(OH)](OH)_2$ bis zu 500 µ Länge bei einem maximalen Durchmesser von 50 µ erreichen können. Diese größeren Kristalle lassen häufig prismatischen Habitus und Kopfflächen erkennen.

4.1.3.1. Optische Eigenschaften

Die synthetischen Amphibole erscheinen u. d. M. schwach hellgrün gefärbt. Ein Pleochroismus ist nicht zu beobachten. Der optische Charakter der Längsrichtung ist innerhalb der Mischkristallreihe positiv, der maximale Auslöschungswinkel $\wedge c$ sinkt von 12° bei der Phase $Na_3Mg_5[Si_8O_{21}(OH)](OH)_2$ auf 4° bei der Phase $Na_2Mg_6[Si_8O_{22}](OH)_2$.
Brechungsindizes konnten nur bei dem optisch zweiachsig negativen Na-reichen Endglied der Amphibolreihe bestimmt werden:

$$n_x = 1.604 \pm 0.001$$
$$n_z = 1.611 \pm 0.001$$
$$2V_x = 60°$$

Für das Na-arme Endglied ließ sich nur ein mittlerer Brechungsindex $(n_x+n_z)/2 = 1.609 \pm 0.002$ ermitteln. Die Mischkristallreihe zeichnet sich durch eine bemerkenswert niedrige Doppelbrechung aus, mit 0.007 bei der Phase $Na_3Mg_5[Si_8O_{21}(OH)](OH)_2$ liegt sie deutlich unter dem von Charles (1974) mit 0.018 für den synthetischen Richterit $Na_2CaMg_5[Si_8O_{22}](OH)_2$ angegebenen Wert.

4.1.3.2. Röntgenographische Eigenschaften

Abb. 4 zeigt Diffraktometeraufnahmen der Endglieder der Mischkristallreihe $Na_2Mg_6[Si_8O_{22}](OH)_2$-$Na_3Mg_5[Si_8O_{21}(OH)](OH)_2$ für CuK_α-Strahlung bis zu $2\theta = 50°$, Tabelle 5 enthält die entsprechenden Pulver-Röntgendaten.

Bei beiden Amphibolphasen tritt der Hauptreflex 310 bei 2θ-Werten zwischen 28 - 29° auf - ein allgemeines Merkmal der Klinoamphibolstruktur, da der Netzebenenabstand d_{310} innerhalb der monoklinen Elementarzelle in der Größenordnung von 3.180 - 3.100 Å liegt. In der rhombischen Amphibolzelle wird der Parameter $a_o/2$ auf geringere Werte als der äquivalente $a_o.\sin\beta$-Abstand der Klinoamphibole reduziert, dadurch verringert sich der analoge Netzebenenabstand d_{610} für die rhombische Elementarzelle auf etwa 3.060 Å. Für CuK_α-Strahlung verschiebt sich infolgedessen der Hauptreflex der rhombischen Amphibole auf 2θ-Werte zwischen 29 - 30°. Schreyer und Seifert (1966) haben nachweisen können, daß sich die wesentlichen Reflexe beider Endglieder in Anlehnung an die von Gibbs et al. (1962) für den Fluormagnesiorichterit angegebene Indizierung (Pulverdiagramm, I 2/m-Aufstellung) auf eine monokline Elementarzelle beziehen lassen. Nach dieser Indizierung ergeben sich für den Magnesiorichterit und den Hydromagnesiorichterit folgende Gitterkonstanten (Witte, Langer, Seifert und Schreyer 1969):

	$Na_2Mg_6[Si_8O_{22}](OH)_2$	$Na_3Mg_5[Si_8O_{21}(OH)](OH)_2$
a_o(Å)	10.012 ± 0.007	10.084 ± 0.005
b_o(Å)	17.911 ± 0.011	17.997 ± 0.006
c_o(Å)	5.279 ± 0.004	5.274 ± 0.003
β (°)	108.38 ± 0.05	107.60 ± 0.04
V_o(Å^3)	898.4	912.4
D_x(g.cm^{-3})	2.965	2.920

Durch Transformation mittels der Matrix 101/010/001 (Zussman 1959) ergibt sich für die in der nachfolgenden Diskussion verwendete C 2/m-Aufstellung die Änderung von a_o und β in der in Tabelle 4 angegebenen Weise.

Tabelle 4

Gitterkonstanten der Amphibol-Mischkristallreihe $Na_{2+x}\,Mg_{6-x}\,[Si_8\,O_{22-x}\,(OH)_x]\,(OH)_2$:

		x = 0.0	x = 0.2	x = 0.4	x = 0.6	x = 0.8	x = 1.0
a_o	(Å)	9.735±0.001	9.764±0.001	9.788±0.001	9.813±0.001	9.839±0.001	9.866±0.001
a_o +)	(Å)	10.012	10.025	10.040	10.054	10.069	10.084
b_o	(Å)	17.911±0.001	17.930±0.001	17.945±0.001	17.961±0.001	17.979±0.001	17.997±0.001
c_o	(Å)	5.279±0.001	5.278±0.001	5.278±0.001	5.278±0.001	5.276±0.001	5.274±0.001
ß	(°)	102.59 ±0.01	102.71 ±0.01	102.78 ±0.01	102.86 ±0.01	102.94 ±0.01	103.03 ±0.01
ß+)	(°)	108.38	108.19	108.06	107.92	107.76	107.60
$a_o.\sin ß$	(Å)	9.501	9.524	9.545	9.567	9.590	9.612
V_o	($Å^3$)	898.4	901.3	904.0	906.9	909.6	912.4

+) Gitterkonstante a_o und Winkel ß bei I 2/m-Aufstellung

Ein Vergleich der Röntgendaten des Na-armen Endgliedes der Mischkristallreihe $Na_2Mg_6[Si_8O_{22}](OH)_2$ mit dem Pulverdiagramm der Phase $Na_2Mg_6[Si_8O_{22}]F_2$ (Gibbs et al. 1962) macht einige Unterschiede deutlich. In dem für die Indizierung eines monoklinen Pulverdiagramms noch relativ vertrauenswürdigen Bereich aufsteigender 2θ-Werte bis 40° treten bei der wasserhaltigen Amphibolphase 12 bei der fluorierten Phase nicht beobachtete Reflexe auf. Diese Reflexe zeichnen sich allerdings durch geringe relative Intensität aus. Andererseits ist der von Gibbs et al. (1962) mit $I/I_o = 11$

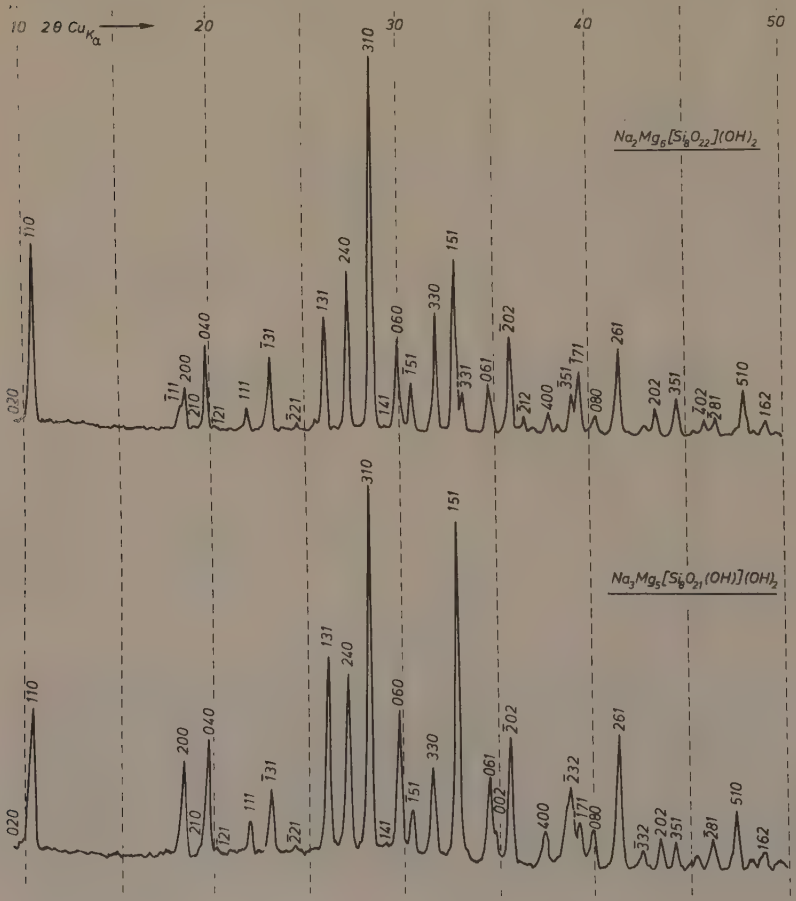

Abb. 4. Diffraktometeraufnahmen der Amphibolphasen $Na_2Mg_6[Si_8O_{22}](OH)_2$ und $Na_3Mg_5[Si_8O_{21}(OH)](OH)_2$ für CuK_α-Strahlung.

bei 2 θ = 26.59° für CuK_λ-Strahlung angegebene 150-Reflex (I 2/m) bei der Phase $Na_2Mg_6[Si_8O_{22}](OH)_2$ nicht festzustellen. Für drei Reflexe läßt sich die I 2/m-Indizierung nicht in analoger Weise wie für den Fluormagnesiorichterit durchführen: $32\bar{1}$ wird bei $Na_2Mg_6[Si_8O_{22}](OH)_2$ zu 060, 170 zu 012 und schließlich 350 zu 400.

Das Auftreten einiger zusätzlicher Reflexe geringer Intensität weist auf Symmetrieeigenschaften der Elementarzelle hin, die sich mit den Symmetrieelementen der Raumgruppe C 2/m nicht in Einklang bringen lassen:

Innerhalb des monoklinen Systems existieren nur solche Raumgruppen, die sich aus den translationsbedingten Symmetrieoperationen innerhalb des primitiven und zentrierten Bravaisgitter-Typs ergeben. Die mit der Zentrierung eines Bravaisgitters verbundene Symmetrieerhöhung wirkt sich im Falle der monoklinen Zelle wegen der hier nur möglichen Basiszentrierung auf die allgemeinen hkl-Reflexe in der Weise aus, daß die ursprünglich in der primitiven Zelle für alle Ordnungen erlaubten Reflexe auf die Bedingung h + k = 2n eingeschränkt werden. Dieses Auslöschungsgesetz erlaubt also für die Raumgruppe C 2/m nicht das Auftreten der bei der Amphibol-Mischkristallreihe bis 2 θ = 40° beobachteten Reflexe: 210, $\bar{1}21$, 031, 141, 250, $\bar{2}51$, 161, $\bar{2}32$. Infolgedessen besteht hohe Wahrscheinlichkeit, daß die Amphibolreihe in einem primitiven Gitter kristallisiert.

Eine Differenzierung in die eventuell in Frage kommenden primitiven monoklinen Raumgruppen aufgrund von Auslöschungsgesetzen ist nicht ganz eindeutig. Die sich durch Gleitspiegelebenen parallel (010) auszeichnenden Raumgruppen P 2/c, P c, $P\,2_1/c$ lassen sich nicht durch systematisches Auftreten der für eine Gleitspiegelebene c kritischen h0l-Reflexe mit l = 2n belegen. Die höheren Ordnungen der von dieser Reflexgruppe bis 2 θ = 55° vertretenen Reflexe $\bar{2}02$ und $\bar{4}02$ liegen schon in einem Bereich von 2θ-Werten, die eine sichere Indizierung eines monoklinen Pulverdiagramms nicht mehr gewährleisten. Dagegen läßt das systematische

Auftreten von 0k0-Reflexen mit k = 2n in der Abfolge 020, 040, 060, 080 innerhalb des vertrauenswürdigen Abschnitts bis zu 2 Θ = 40° auf zweizählige Schraubenachsen in Richtung [010] schließen, so daß von den insgesamt 8 monoklinen primitiven Raumgruppen die drei durch entsprechende Schraubenachsen ausgezeichneten Raumgruppen $P\,2_1/m$, $P\,2_1$ und $P\,2_1/c$ in die engere Wahl kommen. Eine weitergehende Eingrenzung der Raumgruppe ist an Hand der Pulverdiagramme nicht möglich. Die von Papike, Ross und Clark (1969) durch Strukturbestimmung nachgewiesene Existenz einer $P\,2_1/m$-Klinoamphibolstruktur würde am ehesten für eine Raumgruppe $P\,2_1/m$ sprechen.

Die Übersichtsaufnahmen der Abb. 4 lassen neben der allgemeinen Verschiebung der Reflexe des Na-reichen Endgliedes zu niedrigeren 2Θ-Werten im Vergleich zu der Phase Magnesiorichterit vor allem zwei deutliche Veränderungen erkennen, die als Kriterien für eine grobe Abschätzung der chemischen Zusammensetzung innerhalb der Mischkristallreihe dienen können.

Das erste Merkmal betrifft den $\bar{3}31$-Reflex, der bei der Phase $Na_2Mg_6\,[Si_8O_{22}](OH)_2$ in Form einer deutlich differenzierten Schulter auf der höheren 2Θ-Werten zugewandten Flanke des 151-Reflexes auftritt. Für CuK_α-Strahlung beträgt $\Delta 2\Theta\,(\bar{3}31\text{-}151) = 0.39°$. Bei dem Na-reichen Endglied $Na_3Mg_5[Si_8O_{21}(OH)](OH)_2$ ist der $\bar{3}31$-Reflex nicht mehr zu beobachten, während gleichzeitig eine scheinbare Verdoppelung der relativen Intensität des 151-Reflexes eingetreten ist. Der theoretische Wert für $\Delta 2\Theta\,(\bar{3}31\text{-}151)$ des Hydromagnesiorichterit zeigt jedoch, daß sich der Abstand zwischen beiden Reflexen auf den nicht mehr auflösbaren Wert von 0.08° reduziert hat.

Eine weniger signifikante Veränderung ergibt sich für die relativen Verschiebungen der $\bar{1}11$- und 200-Reflexe. Bei dem Magnesiorichterit macht sich der $\bar{1}11$-Reflex als kleine Schulter auf der kleineren 2Θ-Werten zugekehrten Seite des 200-Reflexes bemerkbar - bei dem Na-reichen Endglied der Mischkristallreihe existiert demgegenüber augenscheinlich

nur ein in seiner Intensität erhöhter 200-Reflex. Auch hier ergibt sich wiederum an Hand des theoretischen $\Delta 2\theta$ (200-$\bar{1}$11)-Wertes, daß sich der Abstand zwischen beiden Reflexen von 0.29° auf 0.14° verringert hat.
Innerhalb der Mischkristallreihe zeigt sich eine deutliche lineare Abhängigkeit der Parameter a_o, b_o, ß und V_o vom Substitutionsgrad (Tabelle 4 und Abb. 5). Diese Tatsache muß als Beweis für eine lückenlose Mischbarkeit innerhalb der Amphibolreihe gewertet werden. Die Substitution Na + H = Mg wirkt sich am stärksten auf die Gitterkonstante a_o aus (Tabelle 4), die um 1.35 % von 9.735 Å auf 9.866 Å anwächst. Die Gitterkonstante b_o vergrößert sich um 0.48 % von 17.911 Å auf 17.997 Å, während c_o mit einer Verringerung von 5.279 Å auf 5.274 Å (0.09%) praktisch konstant bleibt. Der Monoklinitätsgrad der Zelle nimmt im Laufe der Substitution zu: Der Winkel ß vergrößert sich um 0.45 % von 102.59° auf 103.05°
Da die Zuwachsrate des a_o.sinß-Abstandes der Amphibolzelle diejenige der b_o-Gitterkonstante mit 1.17 % deutlich übertrifft, erscheinen von den Reflexen der Zone [001] besonders die h00-Reflexe für eine röntgenographische Bestimmung der Amphibolzusammensetzung prädestiniert. Diese Gruppe von Reflexen ist jedoch in dem Bereich bis zu $2\theta = 50°$ für $CuK_\perp$-Strahlung nur durch die beiden Reflexe 200 und 400 vertreten, von denen 200 wegen der unmittelbaren Nähe des 111-Reflexes ungeeignet erscheint, während 400 wegen der zu geringen relativen Intensität kaum in Frage kommt. Dadurch entfällt die sich als relativ einfache Möglichkeit einer Bestimmung anbietende Vermessung von d_{200} bzw. d_{400} (a_o.sinß-Regressionskurve, linker unterer Teil der Abb. 5).

Bei der Gruppe der 0k0-Reflexe ist dagegen aufgrund der recht hohen Intensitäten der 040- und 060-Reflexe die Messung der Gitterkonstante b_o gut durchführbar - die Verzwölffachung von $\Delta(d_{040}-d_{060})$ erlaubt die Bestimmung der Amphibolzusammensetzung aus der Regressionskurve im linken oberen Teil der Abb. 5. Für die experimentelle Arbeit hat

sich die röntgengraphische Bestimmung des Amphibolchemismus mit Hilfe des Wertes $\Delta 2\theta$ (510-261) (rechter Teil der Abb. 5) als zweckmäßig erwiesen, da beide Reflexe nicht mehr von den störenden Absorptionseffekten des bei Paragenesen mit Schmelzen im Pulverdiagramm auftretenden "Glasberges" berührt werden.

Tabelle 5

Pulver-Röntgendaten der Amphibolphase $Na_2Mg_6[Si_8O_{22}](OH)_2$ für CuK_α-Strahlung (interner Standard: Quarz. Synthesebedingungen: 750°C, 2kb, 74h), vermutete Raumgruppe: $P\,2_1/m$

hkl	$2\theta_{beob.}$		I/I_o	$d_{beob.}$	$d_{ber.}$	$Q.10^5$
020	9.88	CuK_α	1	8.95213	8.95550	+ 3
110	10.54		29	8.39300	8.39319	0
$\bar{1}11$	18.39 +)		7	4.82451	4.82451	
200	18.68 +)		12	4.75046	4.75046	
210	19.33		1	4.59171	4.59170	0
040	19.83		18	4.47705	4.47705	+ 3
$\bar{1}21$	20.31		2	4.37231	4.37209	- 1
111	21.91		8	4.05651	4.05637	- 1
031	22.80		2	3.90013	3.90054	+ 2
$\bar{1}31$	23.18		16	3.83705	3.83764	+ 3
$\bar{2}21$	24.65		4	3.61146	3.61214	+ 4
131	26.09		44	3.41531	3.41569	+ 3
240	27.37		52	3.25842	3.25839	- 1
310	28.62		100	3.11889	3.11860	- 2
141	29.29		1	3.04905	3.04951	+ 4
060	29.93		26	2.98530	2.98517	- 1
$\bar{1}51$	30.68		13	2.91401	2.91389	- 1
250	31.27		1	2.86036	2.86016	- 2
330	32.00		31	2.79675	2.79773	+ 9
151	32.98		49	2.71586	2.71576	- 1
$\bar{3}31$	33.37		12	2.68500	2.68498	- 1
251	33.79		1	2.65258	2.65276	+ 2
061	34.73 +)		20	2.58292	2.58292	
002	34.83 +)			2.57603	2.57603	
$\bar{2}02$	35.85		32	2.50475	2.50483	+ 1
$\bar{2}12$	36.21		3	2.48067	2.48069	0
161	37.05		3	2.42633	2.42624	- 1
400	37.88		7	2.37505	2.37523	+ 3
112	38.48		2	2.33939	2.33953	+ 2
$\bar{2}32$	38.96 +)	$CuK_{\alpha 1}$	13	2.30979	2.30979	
$\bar{3}51$	39.08 +)			2.30273	2.30273	
$\bar{1}71$	39.51 -)		15	2.27870	2.27870	
270	40.00		1	2.25207	2.25272	+ 11
080	40.25 x)		5	2.23888	2.23888	

Fortsetzung Tabelle 5

hkl	$2\theta_{beob.}$		I/I_o	$d_{beob.}$	$d_{ber.}$	$Q.10^5$
171	41.38	$CuK_{\alpha 1}$	4	2.18011	2.18011	0
$\bar{2}61$	41.55		23	2.17178	2.17178	0
$\bar{3}32$	42.86		4	2.10818	2.10811	- 1
202	43.42		7	2.08228	2.08229	0
351	44.54		6	2.03249	2.03269	+ 4
$\bar{3}70$	45.54		2	1.99015	1.99029	+ 3
$\bar{4}02$	45.94		5	1.97375	1.97374	- 1
$\bar{2}81$	46.60		6	1.94732	1.94745	+ 3
$\bar{3}52$	47.64		3	1.90721	1.90730	+ 2
510	48.11		12	1.88967	1.88958	- 2
091	49.03 +)		5	1.85643	1.85643	
$\bar{1}62$	49.18 +)			1.85121	1.85121	
$\bar{5}31$	49.74		2	1.83149	1.83139	- 3
530	50.35		5	1.81073	1.81069	- 1
191	50.80		4	1.79574	1.79562	- 3
$\bar{4}51$	52.40		6	1.74461	1.74480	+ 6
$\bar{2}13$	52.79		1	1.73263	1.73277	+ 4
003	53.30		1	1.71725	1.71736	+ 3
013	53.56		4	1.70953	1.70951	- 1
$\bar{2}91$	54.41		5	1.68481	1.68481	0
$\bar{2}33$	54.89 o)		3	1.67133	1.67133	
$\bar{4}61$	55.28		9	1.66034	1.66030	- 1
$\bar{5}32$	55.60		2	1.65154	1.65150	- 1

+) Berechnete Werte, da Reflexe nicht genau meßbar
-) x) O) Berechnete Werte, da Reflexe mit den Quarz-Reflexen 102, 111 und 202 koinzidieren

Tabelle 6

Pulver-Röntgendaten der Amphibolphase $Na_3Mg_5[Si_8O_{21}(OH)](OH)_2$ für CuK_α-Strahlung
(interner Standard: Si, Synthesebedingungen: 610°C, 2kb, 256h), vermutete Raumgruppe $P\,2_1/m$

hkl	$2\theta_{beob.}$		I/I_o	$d_{beob.}$	$d_{ber.}$	$Q.10^5$
020	9.83	CuK_α	3	8.99775	8.99850	+ 1
$\bar{1}10$	10.44		32	8.47316	8.47796	+ 5
$\bar{1}11$	18.32 +)		21	4.84213	4.84213	
200	18.46 +)			4.80560	4.80560	
210	19.11		2	4.64408	4.64292	- 4
$\bar{0}40$	19.73		26	4.49952	4.49925	- 1
$\bar{1}21$	20.23		1	4.38942	4.38896	- 2
111	21.94		8	4.05103	4.05082	- 1
031	22.79		2	3.90182	3.90225	+ 2

Fortsetzung Tabelle 6

hkl	$2\Theta_{beob.}$		I/I_o	$d_{beob.}$	$d_{ber.}$	$Q.10^5$
$\bar{1}31$	23.08	CuK_α	13	3.85345	3.85328	- 1
$\bar{2}21$	24.42		3	3.64495	3.64556	+ 4
131	26.07		56	3.41788	3.41711	- 5
240	27.15		50	3.28432	3.28441	+ 1
310	28.29		100	3.15452	3.15415	- 3
141	29.24		8	3.05415	3.05348	- 6
060	29.79		28	2.99901	2.99950	+ 4
$\bar{1}51$	30.55		9	2.92611	2.91666	+ 5
250	31.04		1	2.88103	2.88090	- 1
330	31.66		29	2.82601	2.82599	- 1
$\bar{1}51$	32.91 +)		66	2.72125	2.72125	
$\bar{3}31$	32.99 +)			2.71500	2.71500	
$\bar{2}51$	33.53		1	2.67278	2.67185	+ 1
061	34.63		13	2.59037	2.59037	+ 2
002	34.92		8	2.56890	2.56890	- 3
$\bar{2}02$	35.72		23	2.51356	2.51376	+ 3
$\bar{2}12$	36.08		1	2.48930	2.48959	+ 4
161	36.95		1	2.43267	2.43251	- 2
400	37.42		7	2.40319	2.40280	- 6
112	38.59		2	2.33298	2.33293	- 1
$\bar{3}51$	38.70 +)	$CuK_{\alpha 1}$	10	2.32456	2.32456	
$\bar{2}32$	38.81 +)			2.31844	2.31844	
$\bar{1}71$	39.33		6	2.28888	2.28905	+ 3
270	39.72		1	2.26730	2.26696	- 6
080	40.05		8	2.24938	2.24963	+ 4
171	41.25		1	2.18667	2.18667	0
$\bar{2}61$	41.40		19	2.17909	2.17894	- 3
$\bar{3}32$	42.55		3	2.12282	2.12297	+ 3
202	43.49		4	2.07909	2.07875	- 7
351	44.33		3	2.04163	2.04152	- 2
$\bar{3}70$	45.18		2	2.00517	2.00516	0
$\bar{4}02$	45.46		3	1.99347	1.99372	+ 5
$\bar{2}81$	46.30		6	1.95924	1.95931	+ 2
$\bar{3}52$	47.31 -)		14	1.91997	1.91997	
510	47.53		20	1.91137	1.91137	0
091	48.83		4	1.86348	1.86350	+ 1
$\bar{5}31$	49.07 +)		3	1.85510	1.85510	
162	49.17 +)			1.85123	1.85123	
530	69.76		2	1.83081	1.83056	- 6
191	50.61		2	1.80203	1.80206	+ 1
$\bar{4}51$	52.08		1	1.75457	1.75450	+ 2
$\bar{2}13$	52.74		1	1.73416	1.73431	+ 4
003	53.45		2	1.71279	1.71260	- 6
013	53.71		1	1.70511	1.70489	- 6
291	54.18		1	1.69142	1.69137	- 1
$\bar{2}33$	54.82		1	1.67318	1.67327	+ 3
$\bar{5}32$	54.93 +)		7	1.67015	1.-7015	
461	54.95 +)			1.66941	1.66941	

+) Berechnete Werte, da Reflexe nicht genau meßbar

-) Berechneter Wert, da Reflex mit 220-Reflex des Si koinzidiert

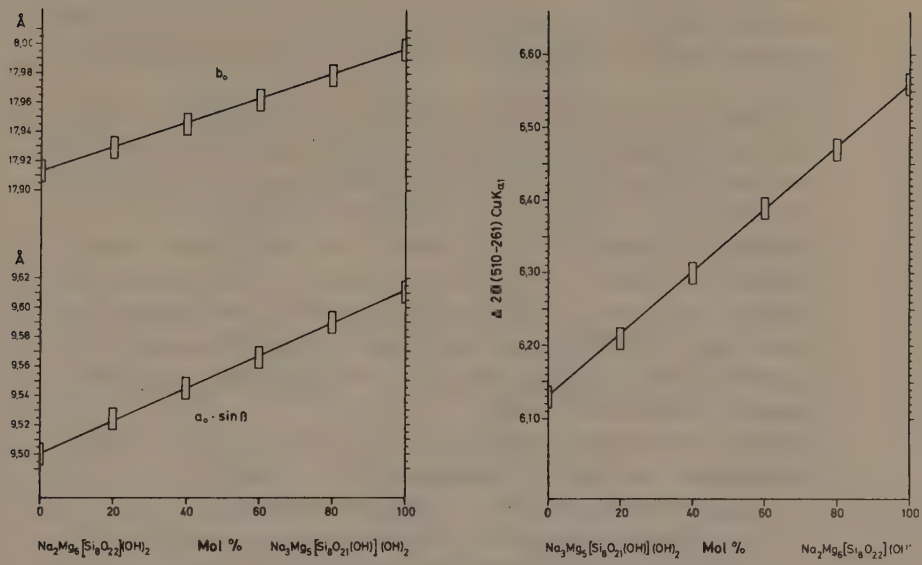

Abb. 5. Variation der Gitterkonstanten $a_o \cdot \sin\beta$ und b_o sowie von $\Delta 2\theta$ (510-261) innerhalb der Amphibol-Mischkristallreihe $Na_2Mg_6[Si_8O_{22}](OH)_2$ - $Na_3Mg_5[Si_8O_{21}(OH)](OH)_2$ für $CuK_{\alpha 1}$-Strahlung

4.1.4. Strukturelle und kristallchemische Aspekte der Amphibol-Mischkristallreihe $Na_2Mg_6[Si_8O_{22}](OH)_2$-$Na_3Mg_5[Si_8O_{21}(OH)](OH)_2$

Alle bislang in der Literatur beschriebenen natürlichen und synthetischen Richteritstrukturen zeichnen sich durch C 2/m-Symmetrie der Elementarzelle aus - insofern ist die Existenz einer niedersymmetrischen primitiven Richteritstruktur, wie sie sich in den Röntgenpulverdaten der im Rahmen dieser Ar-

beit synthetisierten Amphibolphasen andeutet, von großer kristallchemischer Bedeutung. Die nachfolgende Diskussion kann allerdings hinsichtlich der Struktur der synthetischen Magnesiorichterite nur theoretische Möglichkeiten aufzeigen, da eine Strukturbestimmung dieser Phasen nicht vorliegt.

Auf das Vorhandensein einer primitiven Klinoamphibolstruktur ist zum ersten Mal von Bown (1966) hingewiesen worden, der Entmischungslamellen von $P2_1/m$-Mn-Cummingtonit in Tremolit-Wirtskristallen mit C2/m-Struktur beobachtet hatte. Seitdem ist dieser neue Amphiboltyp in einer ganzen Reihe metamorpher Gesteine nachgewiesen worden (Ross, Papike und Weiblen 1968; Ross, Papike und Shaw 1969). Eine ebenfalls primitive Struktur besitzt der sehr seltene Klinoamphibol Joesmithit (Ca, Pb) Ca_2 (Mg, Fe^{2+}, Fe^{3+})$_5[Si_6Be_2O_{22}](OH)_2$ (Moore 1968; Moore 1969).
Für die zentrosymmetrische primitive Klinoamphibol-Zelle gilt ebenso wie für die basiszentrierte C-Zelle Z = 2. Sie läßt sich aus letzterer durch Translation x + 1/4, y - 1/4, z bei gleichzeitiger Reduzierung einiger der C2/m-Symmetrieelemente ableiten (vergl. Abb. 6):
Die parallel (010) verlaufenden Spiegelebenen bleiben erhalten, sie halbieren weiterhin die Si_4O_{11}-Doppelketten. Eine Spiegelebene erfaßt eine gesamte Formeleinheit, da auf ihr die Positionen A, M_3 und die beiden O_3-Sauerstoffe mit je einem H^+ liegen. Darüber hinaus werden in die P-Zelle die in Richtung [010] durch die Doppelketten verlaufenden 2-zähligen Schraubenachsen übernommen. Nicht mehr vorhanden sind dagegen die in C2/m parallel (010) angeordneten Gleitspiegelebenen sowie die zweizähligen Drehachsen in Richtung [010], auf denen die Positionen M_1 und M_4 lokalisiert sind.
Durch den Fortfall der Gleitspiegelebenen und der zweizähligen Achsen ergeben sich für alle Positionen innerhalb der P-Zelle zwei zusätzliche Freiheitsgrade in der ac-Ebene. Infolge dieser Translationsmöglichkeit differenzieren sich die ursprünglich identischen Tetraederdoppelketten in zwei

kristallographisch unterschiedliche Doppelketten A und B, gleichzeitig spaltet dadurch die stark von dem Strukturelement Doppelkette abhängige Position O_3 ebenfalls in A- und B-Gitterplätze auf. Die Anzahl der größeren Kationenpositionen A, M_1, M_2, M_3, M_4 erhöht sich durch die Translationsmöglichkeit in der ac-Ebene der Amphibolzelle nicht. In der primitiven Elementarzelle steigt damit die Zahl der eigenständigen Positionen von ursprünglich 15 in der C-Zelle auf 25 (unter Einbeziehung des Protons als selbständiger Einheit, vergl. Abb. 6):

C 2/m-Zelle:*)	P 2_1/m-Zelle:*)	
2 $Si_4O_{11}^{6-}$-Ketten:	A-Kette $Si_4O_{11}^{6-}$:	B-Kette $Si_4O_{11}^{6-}$:
4 O_1	2 O_{1A}	2 O_{1B}
4 O_2	2 O_{2A}	2 O_{2B}
4 O_4	2 O_{4A}	2 O_{4B}
4 O_5	2 O_{5A}	2 O_{5B}
4 O_6	2 O_{6A}	2 O_{6B}
2 O_7	1 O_{7A}	1 O_{7B}
4 T_1	2 T_{1A}	2 T_{1B}
4 T_2	2 T_{2A}	2 T_{2B}
M-Polyederkette:	M-Polyederkette:	
2 M_1	2 M_1	
2 M_2	2 M_2	
1 M_3	1 M_3	
2 M_4	2 M_4	
A-Position:	A-Position:	
1 A	1 A	
O_3-Position:	O_3-Position:	
2 O_3	1 O_{3A}	1 O_{3B}
2 H	1 H_A	1 H_B

*) Inhalt der halben Elementarzelle

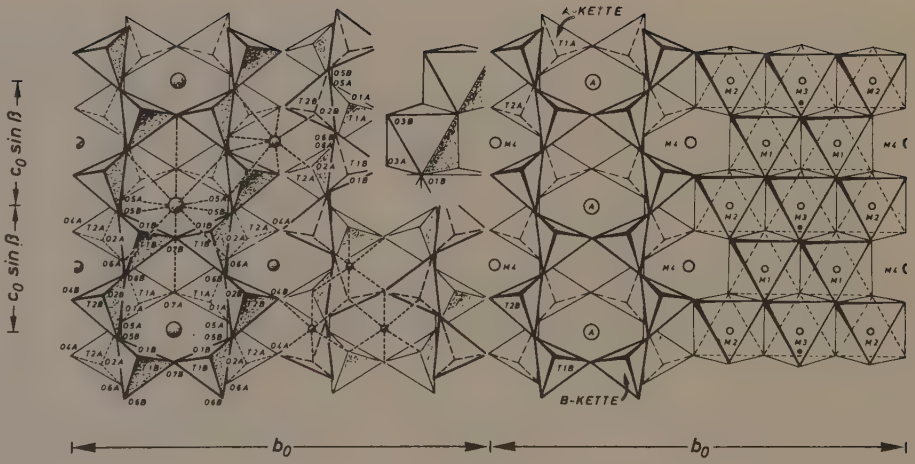

Abb. 6. Schematisierter Ausschnitt der P 2_1/m-Amphibol struktur mit Blickrichtung entlang a (in Anlehnung an Papike, Ross und Clark 1969). In der links oben angeschnittenen Elementarzelle sind die Positionen O_{3A} und O_{3B} eingezeichnet. Von den Protonen ist nur H^+_B an O_{3B} als schwarzer Punkt in den beiden rechten Elementarzellen eingetragen.

4.1.4.1. Die Tetraederpositionen $T_{1(A,B)}$ und $T_{2(A,B)}$

In der C 2/m-Richteritstruktur (Papike, Ross und Clark 1969) sind alle Tetraederpositionen durch Si-Atome belegt. Von den vier Sauerstoffen des kleineren T_1-Tetraeders ist im Gegensatz zu den die Basisfläche bildenden O_5, O_6 und O_7 nur der Sauerstoff O_1 an der Tetraederspitze kein Brückensauerstoff. Das T_2-Tetraeder ist größer und weicht am stärksten von der regulären Symmetrie ab: Die Si-O-Abstände zu den beiden Brückensauerstoffen O_5 und O_6 sind im Mittel um 5 % kürzer als die Si-O-Abstände zu den Nichtbrückensauerstoffen O_4 an der Basis und O_2 an der Spitze. Aus dieser Anordnung der Sauerstoffatome resultiert eine unterschiedliche Ladungsverteilung entlang der $Si_4O_{11}^{6-}$-Doppelkette: O_1 und O_2 sind mit jeweils 2.0 Einheiten an positiver Ladung voll abgesättigt, während O_4 einen leichten Unterschuß von 0.4 positiven Valenzen verzeichnet. Bei einem einwertigen Kation im Zentrum der A-Position ergibt sich für die diesen Polyeder bildenden Sauerstoffatome O_5, O_6 und O_7 ein Überschuß an positiver Ladung in der Größenordnung von 0.2 - 0.4 Einheiten, der sich jedoch bei der Anwendung des Split-Atom-Modells (Papike, Ross und Clark 1969) in ein leichtes Ladungsdefizit umkehrt. Da in der primitiven Amphibolstruktur die A-Kette gestreckt, die B-Kette dagegen gestaucht ist, wird die Ladungsverteilung der C 2/m-Richteritstruktur vermutlich innerhalb der Magnesiorichteritstruktur modifiziert. Am stärksten könnte davon O_7 betroffen werden, da schon in der C 2/m-Struktur zwei der vier A-O_7-Entfernungen zu den größten interatomaren Abständen gehören.

4.1.4.2. Die Positionen M_1+M_2+M_3

Die sechsfach koordinierten Positionen M_1, M_2 und M_3 bilden in der C 2/m-Richteritstruktur ausschließlich durch Mg-Atome besetzte Oktaeder, die über Kanten untereinander verknüpft sind. Diese Oktaeder sind zwar aufweitungsfähig (im

Ferrorichterit ersetz Fe^{2+VI} mit $r_{eff.}$ = 0.77 Å das kleinere Mg^{VI} mit $r_{eff.}$ = 0.72 Å), der Eintritt des Na in eine der Oktaederpositionen ist jedoch wegen des großen Ionenradius des Natrium ($Na^{VI}r_{eff}$ = 1.02 Å) nicht möglich. Hinsichtlich der Sauerstoffatome sind M_1, M_2 und M_3 nicht gleichwertig: Nur die Position M_2 wird völlig von Sauerstoffen der Ketten koordiniert, an den Oktaedern M_1 und M_3 sind jeweils nur vier Kettensauerstoffe beteiligt, die restlichen beiden O-Atome sind mit dem O_3-Sauerstoff identisch. Bei der Fluorierung der Amphibolphasen kontraktieren diese zentralen Teile des Polyederbandes. Cameron und Gibbs (1973) haben nachgewiesen, daß innerhalb der Tremolitstruktur bei einem Ersatz von OH^- durch F^- nur die M_2-Oktaeder nicht deformiert werden.
Mit Ausnahme der auf der Spiegelebene fixierten M_3-Position ergibt sich für alle M-Positionen die Möglichkeit zur Translation in Richtung [010]. Darüber hinaus besteht eine Verschiebungsmöglichkeit innerhalb der ac-Ebene.

4.1.4.3. Die Position M_4

Unter den von größeren Kationen besetzten Gitterplätzen der Klinoamphibolstruktur nimmt die M_4-Position eine besondere Stellung ein, da ihre Kationenbesetzung über die Symmetrieeigenschaften der Zelle entscheidet (Papike, Ross und Clark 1969).
In der Richteritstruktur ist die mit $Na_{0.50}Ca_{0.50}$ besetzte M_4-Position 8-fach koordiniert. Die M_4-O-Distanzen variieren jedoch erheblich: Sechs kürzeren Abständen zu den Atomen O_2, O_4 und O_6 mit durchschnittlich 2.479 Å stehen zwei wesentlich längere interatomare Entfernungen von 2.825 Å zu den Atomen O_5 gegenüber. Diese letzteren Bindungen sind demnach die schwächsten, während die Bindungen M_4-O_2 und M_4-O_4 am stärksten sind. Die sich in den unterschiedlichen interatomaren Abständen äußernde Verzerrung der M_4-Position ist vermutlich eine Funktion des Ionenradius - im

Falle der vollständigen Besetzung durch Ca im Tremolit ist sie geringer (Cameron und Gibbs 1973) als bei der Besetzung $Ca_{0.50}Na_{0.50}$ des Richterit (Differenz im effektiven Ionenradius für KZ 8 = 0.04 Å). Der Grad der Verzerrung nimmt bei Eintritt des etwas größeren Na zu. Beim Richterit erfolgt die Deformation der M_4-Position noch in Richtung [010], ist also mit der C 2/m-Symmetrie der Zelle noch vereinbar. Für den Fall eines Eintritts von Mg in die M_4-Position der Klinoamphibolstruktur ergibt sich jedoch nach Papike, Ross und Clark (1969) ein Verzerrungsgrad, der zum Verlust der C 2/m-Symmetrie führt. In dieser Strukturänderung sehen Papike, Ross und Clark (1969) die Ursache für die Mischungslücke zwischen den C 2/m-Ca-Amphibolen und den Pnma-Mg-Amphibolen.

Da die M_4-Position anders als die übrigen M-Positionen auch durch Brückensauerstoffe der Kette koordiniert wird (O_6 und O_5) bewirkt jede Deformation dieses Koordinationspolyeders auch gleichzeitig eine relative Verschiebung der Si_4O_{11} - Doppelketten zueinander und somit eine Änderung des Monoklinitätswinkels ß. Aus Tabelle 7 geht hervor, daß der Winkel ß jedoch keinesfalls lediglich eine Funktion des Ionenradius des die M_4-Position besetzenden Kations ist, wie Whittaker (1960) noch vermutet hatte.

Da die Konfiguration der A-Position der Richteritstruktur für eine Mg-Aufnahme ungeeignet erscheint (Papike, Ross und Clark 1969), besteht ein hohes Maß an Wahrscheinlichkeit, daß M_4 bei der Phase $Na_2Mg_6[Si_8O_{22}](OH)_2$ mit $Na_{0.50}Mg_{0.50}$ besetzt ist. Eine derartige Besetzung könnte eine Erklärungsmöglichkeit für die vermutete P 2_1/m-Struktur der Elementarzelle dieser Phase sein: Durch den Abfall im effektiven Ionenradius von $Na^{VIII}r_{eff}$ = 1.12 Å auf $Mg^{VIII}r_{eff}$ = 0.89 Å kollabiert möglicherweise das von Mg eingenommene M_4-Koordinationspolyeder so stark, daß dieses von seiner in der C 2/m-Struktur auf einer zweizähligen Achse fixierten Lage herausgedreht wird. Durch eine solche Drehbewegung wäre eine gleichzeitige Verschiebung einer Tetraederkette relativ zu der benachbarten innerhalb

der ac-Ebene denkbar, so daß die für die primitive Klinoamphibolstruktur typische Differenzierung in eine A- und eine B-Kette erreicht werden könnte.
Da die Substitution Na + H = Mg schließlich zu einem vollständigen Ersatz des Mg^{VIII} durch Na^{VIII} bei der Phase $Na_3Mg_5[Si_8O_{21}(OH)](OH)_2$ führt, sollte eigentlich diese theoretisch denkbare Verzerrung der M_4-Position innerhalb der Mischkristallreihe zu Na-reicheren Amphibolphasen hin wieder rückgängig gemacht werden - und somit zumindestens für das Na-reiche Endglied eine C 2/m-Symmetrie ermöglicht werden. Diesem Bestreben ließe sich durch den Eintritt des für die Substitution benötigten Protons in die M_4-Position entgegenwirken und die dabei auftretenden Kationen-Kationen-Kräfte könnten eventuell eine Verzerrung der M_4-Position aufrechterhalten. Für einen Eintritt des Protons in die M_4-Position würde die Überlegung sprechen, daß das beim Ersatz von Mg^{VIII} durch Na^{VIII} hier entstehende positive Ladungsdefizit am unmittelbarsten ausgeglichen werden könnte.
Das im Verlaufe der Mischkristallbildung zusätzlich in die Magnesiorichteritstruktur aufgenommene Proton geht nach Untersuchungen von Kuhn (1974) keine bevorzugte Bindung mit einem bestimmten O-Atom der Doppelketten in Form einer Si-OH-Bindung ein. Möglicherweise ist diese Tatsache darauf zurückzuführen, daß erst eine höhere Koordinationszahl als (die in dieser Bindung realisierte) KZ = 1 das Proton in einem für die Magnesiorichteritstruktur genügendem Maße kontrahieren läßt.
Die Abnahme des effektiven Ionenradius von H^+ bei steigender Koordinationszahl ist jedenfalls drastisch: Er sinkt von H^I = 0.38 Å auf H^{II} = 0.18 Å (Shannon und Prewitt 1969)

4.1.4.4. Die A-Position

Entgegen früheren Annahmen beeinflußt die Besetzung der A-Position die Gittermetrik der Richteritzelle ganz erheb-

lich, da dieses Koordinationspolyeder außerordentlich weitungs- bzw. kontraktionsfähig ist.
Papike, Ross und Clark (1969) haben gezeigt, daß sich die ursprünglich mit KZ = 12 angenommene Koordinationszahl einwertiger Kationen auf dieser Gitterstelle nicht mehr aufrechterhalten läßt:
In der Richteritstruktur befindet sich nicht ein vollständiges Atom im Schwerpunkt der A-Position, das Na (bzw. gegebenenfalls das K) spalten vielmehr in ein hantelförmiges Gebilde mit dem Schwerpunkt der A-Position als Symmetriezentrum auf. Die Ursache dieses Atom-Split ist in der starken Verzerrung des Koordinationspolyeders innerhalb der ac-Ebene längs einer den Winkel ß halbierenden Achse zu suchen. In Richtung dieser längsten Polyederachse sind 0.50 Na (bzw. 0.50 K) vom Zentrum der A-Position aus verschoben. Für die einwertigen Kationen reduzieren sich dadurch die koordinierenden O-Atome von 12 (= 4 O_5 + 4 O_6 + 4 O_7) auf 11 (= 4 O_5 + 4 O_6 + 3 O_7). Die A-O-Abstände sind aber selbst bei der Besetzung durch das (größtmögliche) Kation K^+ nicht gleichwertig: 8 kurzen Bindungen (Mittelwert 2.868 Å) stehen 3 wesentlich längere (Mittelwert 3.348 Å) gegenüber, so daß als nächste Nachbarn nur acht Sauerstoffatome in Frage kommen.
Beim Ersatz des größeren K^+ ($K^{VIII}r_{eff.}$ = 1.51 Å) durch das kleinere Na^+ ($Na^{VIII}r_{eff.}$ = 1.16 Å) kollabiert die A-Position deutlich, die Aufspaltung nach dem Split-Atom-Modell bleibt aber weiterhin bestehen. Die Anisotropie der A-Position ist dafür verantwortlich, daß sich die Substitution K = Na nur mit einem Bruchteil des Zuwachses an effektivem Ionenradius in den Richtungen [010] und [100] auf die Gitterkonstanten auswirkt (Tabelle 7). Bemerkenswert ist die deutliche Zunahme von ß im Laufe der Substitution, die beweist, daß auch die A-Position an der relativen Verschiebung der Ketten beteiligt ist.

4.1.4.5. Die O_3-Position

Die nicht zur Si_4O_{11}-Doppelkette gehörende Sauerstoffposition O_3 behält ihre Lage auf der Spiegelebene auch in der primitiven Amphibolzelle bei, kann allerdings auf dieser Spiegelebene verschoben werden. Sie wird von zwei M_1-Kationen und einem M_3-Kation als nächsten Nachbarn koordiniert, in der Richteritstruktur also durch drei Mg-Atome. Über die genaue Lage des an O_3 gebundenen H^+ sind nähere Angaben bislang nur von der Tremolitstruktur bekannt geworden (Papike, Ross und Clark 1969): Hier beträgt der interatomare Abstand O_3-H 0.85 Å, der Winkel der O-H-Bindung zum Oktaederband beläuft sich auf 94°. Die geringe Entfernung von nur 0.85 Å verdeutlicht den polaren Charakter der OH-Gruppe, die Entfernung M_3-O_3 entspricht mit 2.057 Å (Cameron und Gibbs 1973) der Summe der effektiven Ionenradien Mg^{VI} (0.72 Å) und O^{2-III} (1.36 Å). Dies gilt auch für die M_1-O_3-Distanz von 2.083 Å. Dagegen liegt die Entfernung zu dem der Kette zugewandten Proton mit 0.85 Å weit unter dem für die niedrigste Koordinationszahl gültigen effektiven Ionenradius des Sauerstoffs O^{II} = 1.35 Å. Das H^+ muß demnach erheblich in die Kalotte des Sauerstoffatoms hineingepreßt sein. Die Polarität der Hydroxylgruppe läßt diese sehr empfindlich auf die Translation der Tetraederketten in der ac-Ebene reagieren. Da in der primitiven Amphibolstruktur die B-Kette relativ auf die A-Kette hin knickt, verkürzt sich die Entfernung $(OH)_B$ zur Kette stärker als die Entfernung $(OH)_A$ zur Kette.
Möglicherweise steht eine infrarotspektroskopische Beobachtung in ursächlichem Zusammenhang mit dieser bei der primitiven Klinoamphibolstruktur einsetzenden Aufspaltung von O_3 in zwei unterschiedliche Positionen: Witte und Langer (1969) und Kuhn (1974) haben bei infrarotspektroskopischen Untersuchungen der synthetischen Magnesiorichterite festgestellt, daß bei der Phase $Na_2Mg_6[Si_8O_{22}](OH)_2$ entgegen der nur einmal zu erwartenden OH-Valenzschwingung zwei energetisch unterschiedliche OH-Valenzschwingungen auftreten.

4.1.4.6. Variation der Gitterkonstanten und effektiver Ionenradius

Zwischen der Variation der Gitterkonstanten der Mischkristallreihe $Na_2Mg_6[Si_8O_{22}](OH)_2$ - $Na_3Mg_5[Si_8O_{21}(OH)](OH)_2$ und den effektiven Ionenradien der an der Substitution Na + H = Mg beteiligten Atome Na und Mg läßt sich kein quantitativer Zusammenhang herstellen. Wenn man davon ausgeht, daß die Amphibolstruktur durch den Einbau größerer Kationen lediglich in den Richtungen [100] und [010] weitungsfähig ist, dann sollte die Elementarzelle der Phase $Na_2Mg_6[Si_8O_{22}](OH)_2$ gegenüber der Zelle der Phase $Na_3Mg_5[Si_8O_{21}(OH)](OH)_2$ als Folge des Ersatzes des kleineren Mg-Atoms durch das größere Na-Atom einen theoretischen Zuwachs an effektivem Ionenradius in diesen beiden Richtungen von 0.540 Å verzeichnen. Die beobachteten Änderungen von $a_o.\sin ß$ und b_o belaufen sich jedoch nur auf 0.111 Å bzw. 0.086 Å, lediglich also auf 21 % bzw. 16 % des theoretisch zu erwartenden Wertes.
Ein Vergleich aller bisher bekannten synthetischen Richteritphasen unter diesem Aspekt macht deutlich, daß diese geringe Änderung kein Sonderfall ist. In Tabelle 7 sind die Gitterkonstanten dieser Phasen, gegliedert nach Substitutionen in den Positionen A, M_4, $M_1+M_2+M_3$ und O_3, einander gegenübergestellt. Demnach machen sich Substitutionen in den Positionen A, M_4 und O_3 mit maximal 22 % des theoretischen Wertes in den Änderungen der Gitterkonstanten $a_o.\sin ß$ und b_o bemerkbar - offensichtlich können diese Gitterplätze "mühelos" große Atome aufnehmen. Anders verhält es sich mit Substitutionen in den Oktaederpositionen $M_1+M_2+M_3$: Hier weitet sich die Richteritzelle bei vollständigem Ersatz des Mg^{2+} durch das größere Fe^{2+} in Richtung [010] auf 71 % und in Richtung [100] auf maximal 66 % des Sollwertes.
Tabelle 7 läßt weiterhin erkennen, daß die Variation des Monoklinitätswinkels ß keine Funktion einer bestimmten Substitution ist: Alle 6 Substitutionen ziehen eine Änderung von ß nach sich.

Tabelle 7

Variation der Gitterkonstanten synthetischer Richteritphasen in Abhängigkeit von Substitutionen in den Positionen A, M_4, $M_1+M_2+M_3$ und O_3 (nach Angaben von 1) Huebner und Papike (1970), 2) Charles 1974), 3) Gibbs, Miller und Shell (1962), 4) diese Arbeit)

Spalte A: Beobachtete absolute und prozentuale Differenz der Gitterparameter

Spalte B: Theoretische Zu- bzw. Abnahme durch effektiven Ionenradius

Spalte C: Realisierte Quote B

I. Position A: $Na^{VIII} = K^{VIII}$

		$NaNaCaMg_5Si_8O_{22}(OH)_2$ [1]	$KNaCaMg_5Si_8O_{22}(OH)_2$ [1]	A	B	C
a_o	(Å)	9.907	10.049	+ 0.142 Å (1.43 %)		
b_o	(Å)	17.979	17.988	+ 0.009 Å (0.05 %)	+ 0.70 Å	1 %
c_o	(Å)	5.269	5.272	+ 0.003 Å (0.06 %)		
ß	(°)	104.25	104.80	+ 0.55° (0.53 %)		
a_o sinß	(Å)	9.602	9.715	+ 0.113 Å (1.18 %)	+ 1.40 Å	8 %
V_o	(A^3)	909.6	921.4	+ 11.8 A^3 (1.30 %)		

Fortsetzung Tabelle 7

	$NaNaCaMg_5Si_8O_{22}F_2$ [1]	$KNaCaMg_5Si_8O_{22}F_2$ [1]	A	B	C
a_o (Å)	9.829	9.951	+ 0.122 Å (1.24 %)		
b_o (Å)	17.963	17.979	+ 0.016 Å (0.09 %)	+ 0.70	2 %
c_o (Å)	5.262	5.265	+ 0.003 Å (0.06 %)		
ß (°)	104.22	104.53	+ 0.60 ° (0.58 %)		
$a_o \sin ß$ (Å)	9.527	9.846	+ 0.093 Å (0.98 %)	+ 1.40	7 %
V_o (A^3)	900.5	910.7	+ 10.2 A^3 (1.13 %)		

	$NaNaCaFe_5Si_8O_{22}(OH)$ [2]	$KNaCaFe_5Si_8O_{22}(OH)_2$ [1]	A	B	C
a_o (Å)	9.982	10.172	+ 0.190 Å (1.90 %)		
b_o (Å)	18.223	18.201	- 0.022 Å (0.12 %)	+ 0.70	- 3 %
c_o (Å)	5.298	5.290	- 0.008 Å (0.15 %)		
ß (°)	103.73	104.53	+ 0.80 ° (0.77 %)		
$a_o \sin ß$ (Å)	9.697	9.846	+ 0.149 Å (1.54 %)	+ 1.40	11 %
V_o (A^3)	936.2	948.2	+ 12.0 A^3 (1.28 %)		

Fortsetzung Tabelle 7

II. Positionen $M_1+M_2+M_3$: $Mg^{VI}=Fe^{2+VI}$

		$NaNaCaMg_5Si_8O_{22}(OH)_2$ [2]	$NaNaCaFe_5Si_8O_{22}(OH)_2$ [2]	A	B	C
a_o	(Å)	9.902	9.982	+ 0.080 Å (0.81 %)		
b_o	(Å)	17.980	18.223	+ 0.243 Å (1.35 %)	+ 0.30	71 %
c_o	(Å)	5.269	5.298	+ 0.029 Å (0.55 %)		
ß	(°)	104.22	103.73	- 0.49 ° (0.47 %)		
a_o sinß	(Å)	9.598	9.697	+ 0.099 Å (1.03 %)	+ 0.20	50 %
V_o	($Å^3$)	909.4	936.2	+ 26.8 $Å^3$ (2.95 %)		

		$KNaCaMg_5Si_8O_{22}(OH)$ [1]	$KNaCaFe_5Si_8O_{22}(OH)_2$ [1]	A	B	C
a_o	(Å)	10.049	10.172	+ 0.123 Å (1.22 %)		
b_o	(Å)	17.988	18.201	+ 0.213 Å (1.18 %)	+ 0.30	71 %
c_o	(Å)	5.272	5.290	+ 0.018 Å (0.34 %)		
ß	(°)	104.80	104.53	- 0.27 ° (0.26 %)		
a_o sinß	(Å)	9.715	9.846	+ 0.131 Å (1.35 %)	+ 0.20	66 %
V_o	($Å^3$)	921.4	948.2	+ 26.8 $Å^3$ (2.91 %)		

Fortsetzung Tabelle 7

III. a: Position M_4: Ca^{VIII}=Mg^{VIII}

		$NaNaCaMg_5Si_8O_{22}(OH)_2$ [1]	$NaNaMgMg_5Si_8O_{22}(OH)_2$ [4]	A	B	C
a_o	(Å)	9.907	9.735	- 0.172 Å (1.74 %)		
b_o	(Å)	17.979	17.911	- 0.068 Å (0.38 %)	- 0.46	15 %
c_o	(Å)	5.269	5.279	+ 0.010 Å (0.19 %)		
ß	(°)	104.25	102.59	- 1.66 ° (1.59 %)		
a_o sinß	(Å)	9.602	9.501	- 0.101 Å (1.05 %)	- 0.46	22 %
V_o	($Å^3$)	909.6	898.4	- 11.2 $Å^3$ (1.23 %)		

		$NaNaCaMg_5Si_8O_{22}F_2$ [1]	$Na_{1.97}Mg_{6.01}Si_{7.97}O_{22}F_2$ [3]	A	B	C
a_o	(Å)	9.829	9.677	- 0.152 Å (1.55 %)		
b_o	(Å)	17.963	17.914	- 0.040 Å (0.27 %)	- 0.46	9 %
c_o	(Å)	5.262	5.274	+ 0.012 Å (0.23 %)		
ß	(°)	104.22	102.95	- 1.27 ° (1.22 %)		
a_o sinß	(Å)	9.527	9.431	- 0.096 Å (1.01 %)	- 0.46	21 %
V_o	($Å^3$)	900.6	891.1	- 9.5 $Å^3$ (1.06 %)		

Fortsetzung Tabelle 7

III. b: Position M_4: $Na^{VIII}=Mg^{VIII}$ (nur in Verbindung mit der Substitution Na + H = Mg)

		$NaNaNaMg_5Si_8O_{21}(OH)_3$ [4]	$NaNaMgMg_5Si_8O_{22}(OH)_2$ [4]	A	B	C
a_o	(Å)	9.866	9.735	- 0.131 Å (1.33 %)		
b_o	(Å)	17.997	17.911	- 0.086 Å (0.48 %)	- 0.54	16 %
c_o	(Å)	5.274	5.279	+ 0.005 Å (0.09 %)		
ß	(°)	103.05	102.59	- 0.46 ° (0.45 %)		
a_o sinß	(Å)	9.612	9.501	- 0.111 Å (1.15 %)	- 0.54	21 %
V_o	($Å^3$)	912.4	898.4	- 14.0 $Å^3$ (1.53 %)		

III. c: Position M_4: $Na^{VIII}=Ca^{VIII}$ (nur in Verbindung mit der hypothetischen Substitution Na + H = Ca)

		$NaNaNaMg_5Si_8O_{21}(OH)_3$ [4]	$NaNaCaMg_5Si_8O_{22}(OH)_2$ [2]	A	B	C
a_o	(Å)	9.866	9.902	+ 0.036 Å (0.34 %)		
b_o	(Å)	17.997	17.980	- 0.017 Å (0.09 %)	- 0.08	21 %
c_o	(Å)	5.274	5.269	- 0.005 Å (0.09 %)		
ß	(°)	103.05	104.22	+ 1.17 ° (1.14 %)		
a_o sinß	(Å)	9.612	9.598	- 0.014 Å (0.15 %)	- 0.08	18 %
V_o	($Å^3$)	912.4	909.4	- 3.0 $Å^3$ (0.33 %)		

Fortsetzung Tabelle 7

IV. Position O_3: O^{2-} III $=F^{-}$ III (nur in Verbindung mit Substitution $OH^{-} = F^{-}$)

		$NaNaCaMg_5Si_8O_{22}(OH)_2$ 1)	$NaNaCaMg_5Si_8O_{22}F_2$ 1)	A	B	C
a_o	(Å)	9.907	9.928	- 0.078 Å (0.79 %)		
b_o	(Å)	17.979	17.963	- 0.016 Å (0.07 %)	- 0.12	3 %
c_o	(Å)	5.269	5.262	- 0.007 Å (0.13 %)		
ß	(°)	104.25	104.22	- 0.03 ° (0.03 %)		
a_o sinß	(Å)	9.602	9.527	- 0.075 Å (0.78 %)	- 0.48	16 %
V_o	($Å^3$)	909.6	900.5	- 9.1 $Å^3$ (1.00 %)		

		$KNaCaMg_5Si_8O_{22}(OH)_2$ 1)	$KNaCaMg_5Si_8O_{22}F_2$ 12)	A	B	C
a_o	(Å)	10.049	9.951	- 0.098 Å (0.98 %)		
b_o	(Å)	17.988	17.979	- 0.009 Å (0.05 %)	- 0.12	8 %
c_o	(Å)	5.272	5.265	- 0.007 Å (0.13 %)		
ß	(°)	104.80	104.82	+ 0.02 ° (0.02 %)		
a_o sinß	(Å)	9.715	9.620	- 0.095 Å (0.98 %)	- 0.48	20 %
V_o	($Å^3$)	921.4	910.7	- 10.7 $Å^3$ (1.16 %)		

Fortsetzung Tabelle 7

		$NaNaMgMg_5Si_8O_{22}(OH)_2$ [4]	$Na_{1.97}Mg_{6.01}Si_{7.97}O_{22}F_2$ [3]	A	B	C
a_o	(Å)	9.735	9.677	- 0.058 Å (0.60 %)		
b_o	(Å)	17.911	17.914	+ 0.003 Å (0.02 %)	- 0.12	+ 3 %
c_o	(Å)	5.279	5.274	- 0.005 Å (0.09 %)		
ß	(°)	102.59	102.95	+ 0.36 ° (0.35 %)		
a_o sinß	(Å)	9.501	9.431	- 0.070 Å (0.74 %)	- 0.48	15 %
V_o	($Å^3$)	898.4	891.1	- 7.3 $Å^3$ (0.78 %)		

4.2. Synthetische wasserfreie Na-Mg-Silikate

4.2.1. Die Phase $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$

Die Phase $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ tritt unter Hydrothermalbedingungen in Form unregelmäßig begrenzter, meist plattig ausgebildeter Kristalle auf, die charakteristischerweise von perlschnurartig angeordneten Vakuolen durchzogen werden. Diese perlschnurartigen Gebilde verlaufen parallel zu Prismenflächen und lassen in Schnitten senkrecht zur Prismenachse hexagonale Symmetrie erkennen.
$Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ ist optisch einachsig positiv mit den Brechungsindizes:

$$\omega = 1.520 \pm 0.001$$
$$\varepsilon = 1.525 \pm 0.001.$$

Die Pulver-Röntgendaten (Tabelle 8) lassen sich auf eine hexagonale Elementarzelle mit den Gitterkonstanten:

$$a_o = 10.150 \pm 0.001 \text{ Å}$$
$$c_o = 14.279 \pm 0.001 \text{ Å}$$
$$V_o = 1273{,}9 \text{ Å}^3$$
$$D_x = 2.566 \text{ g.cm}^{-3}$$

beziehen. Aus dem systematischen Auftreten von hhl-Reflexen mit $l = 2n$ ergeben sich als mögliche Raumgruppen $P6_3/mmc$ oder $P\bar{6}2c$ oder $P6_3mc$. Die Raumgruppe P6/mmc des K-Analogon $K_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ (Khan, Baur und Forbes 1972) ist für die Na-Phase nicht möglich, da bei dieser die Bedingung $l = 2n$ für h0l-Reflexe wegen des bei 2θ $CuK_\alpha = 11.82°$ mit $I/I_o = 3$ auftretenden 101-Reflexes nicht erfüllt ist. Die höheren Ordnungen 103 und 105 lassen sich zwar innerhalb des Bereiches aufsteigender 2θ-Werte bis 40° wegen der unmittelbaren Nachbarschaft der starken Reflexe 112 und 213 nicht mit Sicherheit im Pulverdiagramm nachweisen, der 101-Reflex ist aber zweifelsfrei beobachtbar (und kommt zudem auch als einzige theoretische Möglichkeit in der Reihenfolge 001, 100, 101, 002, 102, 110 usw. der in einer hexagonalen Zelle realisierten allgemeinen Reflexe in Betracht).

Die Struktur der Phase $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ ist zwar selbst nicht untersucht worden, ihre wesentlichen Merkmale stimmen jedoch mit denen der synthetischen Phase $K_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ überein, deren Bestimmung auf Khan, Baur und Forbes (1972) zurückgeht (Abb. 7). Demnach lautet die Strukturformel $Na^{XII}\ Na^{IX}\ Mg_2^{VI}\ Mg_3^{IV}\ Si_{12}^{IV}\ O_{30}$, die Elementarzelle enthält zwei Formeleinheiten.

Das wichtigste Strukturelement stellen aus SiO_4-Tetraedern aufgebaute hexagonale $Si_{12}O_{30}$-Doppelringe dar, die - im Translationsabstand von 1/2 c_o übereinander folgend - mit ihren Zentren die Ecken der hexangonalen Elementarzelle festlegen und darüber hinaus Kanäle in Richtung [001] schaffen. Die Doppelringe werden durch die größeren Kationen Na^+ und Mg^{2+} auf den Positionen $Na(1)^{XII}$, $Na(2)^{IX}$, $Mg(1)^{VI}$ und $Mg(2)^{IV}$ zu einer Gerüststruktur verknüpft.

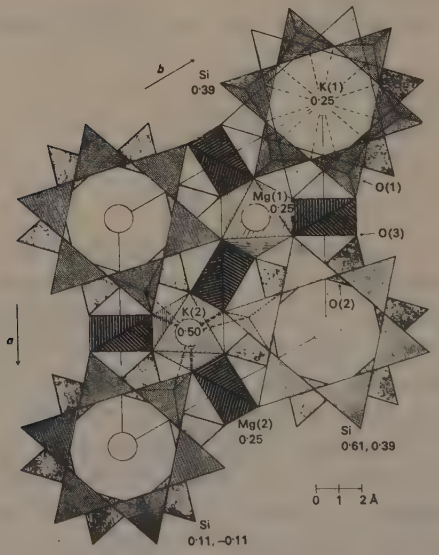

Abb. 7. Ausschnitt aus der Kristallstruktur der Phase $K_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ mit Blickrichtung parallel [001] (aus Khan, Baur und Forbes 1972).

Die zwölffach koordinierte Na(1)-Position befindet sich innerhalb der in Richtung c verlaufenden Kanäle zwischen zwei $Si_{12}O_{30}$-Doppelringen auf z = 1/4. Auf gleicher Höhe sind die oktaedrisch koordiniert Mg(1)-Position sowie die tetraedrisch koordinierte Mg(2)-Position lokalisiert, während $Na(2)^{IX}$ an der Basis sowie auf der die Elementarzelle bei z = 1/2 halbierenden Spiegelebene auftritt.
Die Kristallstruktur der Phase $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ muß zwar aufgrund der (besetzten) Na(2)-Position schon als eine "gestopfte" Osumilitstruktur (vergl. Abschnitt 7.2.) aufgefaßt werden, bleibt aber trotzdem immer noch recht locker gepackt, da mit der 18-fach koordinierten D-Position bei 0, 0, 0 und der 12-fach koordinierten E-Position bei 1/2, 0, 0 noch insgesamt 6 Leerstellen pro Elementarzelle vorhanden sind. Kristallchemisch erscheint interessant, daß die sich hierdurch anbietende Möglichkeit zu weiterer Verdichtung der Struktur durch "Stopfung" nicht genutzt wird: Die Na-reichere Phase $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ und die Na-ärmere $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ liegen innerhalb des Systems Na_2O-MgO-SiO_2 auf der Substitutionslinie 2 Na = Mg. Die "Löcher" in der Struktur der Phase $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ (und die verblüffende Ähnlichkeit der Pulverdiagramme beider Na-Mg-Silikate) lassen es deshalb als möglich erscheinen, daß die Struktur durch Eintritt eines Na-Atoms in die $Mg(1)^{VI}$-Position bei gleichzeitiger Besetzung einer Leerstelle durch ein weiteres Na-Atom zum Ladungsausgleich noch verdichtungsfähig ist. Daß trotzdem $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ einen völlig selbständigen Strukturtyp bildet (und außerdem auch keinerlei Mischkristallbildung zwischen beiden Phasen realisiert ist), dürfte auf den zu großen effektiven Ionenradius des Na^{VI} zurückzuführen sein, der nach Shannon und Prewitt (1969) bei 1.02 Å liegt.

Änderungen der optischen Konstanten in Abhängigkeit von P und T, die auf H_2O-Aufnahme schließen ließen, wurden nicht festgestellt. Diese Beobachtung steht in Einklang mit der Tatsache, daß - entgegen früheren Annahmen - die Osumilitstruktur nicht in der Lage ist, molekulares H_2O aufzunehmen (vergl. Abschnitt 7.2.). Neben der Phase $K_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ zählt

$Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ zu den einzig bisher bekannt gewordenen Beispielen von Al-freien Gerüstsilikaten, bei denen Mg in tetraedrischer Koordination durch Strukturbestimmung nachgewiesen worden ist.

Tabelle 8

Pulver-Röntgendaten der Phase $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ für CuK_α-Strahlung (interner Standard: Si, Synthesebedingungen: Bei 1200°C/1 atm aus Glas trocken auskristallisiert), vermutete Raumgruppe $P6_3/mmc$ oder $P\bar{6}2c$ oder $P6_3mc$

hkl	$2\theta_{beob.}$		I/I_o	$d_{beob.}$	$d_{ber.}$	$Q.10^5$
100	10.06	CuK_α	22	8.79235	8.79009	- 1
101	11.82		3	7.48683	7.48541	- 1
002	12.40		10	7.13791	7.13936	+ 1
102	15.99		19	5.54251	5.54176	- 1
110	17.47		49	5.07617	5.07496	- 2
200	20.20		70	4.39505	4.39505	- 2
112	21.48		12	4.13673	4.13639	- 1
202	23.78		44	3.74158	3.74270	+ 4
004	24.94		37	3.57012	3.56968	- 2
210	26.83 +)		26	3.32234	3.32234	
104	26.96 +)			3.30736	3.30736	
211	27.56		100	3.23639	3.23590	- 3
212	29.65		13	3.01285	3.01216	- 5
300	30.51 +)		93	2.93003	2.93003	
114	30.62 +)			2.91974	2.91974	
204	32.31		37	2.77063	2.77088	+ 2
213	32.88		15	2.72389	2.72428	+ 4
220	35.38		24	2.53693	2.53748	+ 7
310	36.87 +)		6	2.43793	2.43793	
214	36.96 +)			2.43199	2.43199	
311	37.42		5	2.40319	2.40316	- 1
006	37.80		1	2.37990	2.37979	- 2
312	39.04		1	2.30712	2.30713	0
106	39.22		1	2.29694	2.29709	+ 2
304	39.80		1	2.26480	2.26480	0
313	41.58	$CuK_{\alpha 1}$	10	2.17008	2.16985	- 4
402	43.03 +)		5	2.10028	2.10028	
206	43.19 +)			2.09270	2.09270	
224	43.73		1	2.06824	2.06820	- 1
320	44.91 +)		24	2.01659	2.01659	
314	44.99 +)			2.01322	2.01322	
322	46.77		1	1.94064	1.94065	0
216	46.92		2	1.93479	1.93467	- 3
410	47.35		2	1.91821	1.91816	- 2
411	47.80		14	1.90120	1.90108	- 4
404	48.61		2	1.87140	1.87135	- 1

Fortsetzung Tabelle 8

hkl	$2\Theta_{beob.}$	I/I_o	$d_{beob.}$	$d_{ber.}$	$Q.10^5$
315	49.09 +) $CuK_{\alpha 1}$	13	1.85417	1.85417	
412	49.14 +)		1.85246	1.85246	
306	49.29	2	1.84716	1.84725	+ 3
008	51.13 +)	6	1.78484	1.78484	
413	51.31		1.77911	1.77911	+ 1
500	51.97	3	1.75803	1.75802	- 1
226	52.68	12	1.73599	1.73584	- 6
316	53.78	1	1.70305	1.70295	- 4
330	54.17 +)	6	1.69165	1.69165	
414	54.24 +)		1.68967	1.68967	
118	54.46	4	1.68338	1.68375	+15
208	55.52 +)	2	1.65368	1.65368	
421	55.66 +)		1.65004	1.65004	
422	56.86 +)	1	1.61795	1.61795	
406	56.99 +)		1.61448	1.61448	
415	57.86	2	1.59229	1.59231	+ 1
511	58.80	3	1.56906	1.56918	+ 7
317	58.99	9	1.56445	1.56444	- 1
512	59.96	2	1.54151	1.54151	
326	60.08		1.53850	1.53850	
334	60.51	7	1.52874	1.52869	- 3
513	61.87	2	1.49836	1.49846	+ 6
228	63.69	6	1.45986	1.45987	+ 1
430	64.42	1	1.44507	1.44508	+ 1
431	64.79	6	1.43771	1.43774	+ 2
425	64.88	1	1.43593	1.43591	- 1
520	66.35	7	1.40763	1.40754	- 7
522	67.80	5	1.38102	1.38096	- 4
604	69.27	2	1.35526	1.35532	+ 5

+) Berechneter Wert, da Reflex nicht genau meßbar

4.2.4. Die Phase $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$

Die Phase $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ bildet unter Hydrothermalbedingungen nur unregelmäßig begrenzte Aggregate mit überwiegend radialstrahligem Aufbau aus, gelegentlich treten aber auch einzelne leistenförmige Kristalle mit optisch negativem Charakter der Längsrichtung auf. $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ ist optisch zweiachsig positiv mit den Brechungsindizes:

$$n_x = 1.527 \pm 0.001$$
$$n_y = 1.530 \pm 0.001$$
$$n_z = 1.533 \pm 0.001.$$

Das Röntgen-Pulverdiagramm zeigt verblüffende Ähnlichkeit mit dem der Phase $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$, es unterscheidet sich lediglich durch die Existenz einiger bei $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ nicht vertretener Reflexe. Die Pulverdaten (Tabelle 9) lassen sich auf eine rhombische Elementarzelle mit den Gitterkonstanten:

$$a_o = 14.165 \pm 0.001 \text{ Å}$$
$$b_o = 17.590 \pm 0.001 \text{ Å}$$
$$c_o = 10.204 \pm 0.001 \text{ Å}$$
$$V_o = 2542.6 \text{ Å}^3$$
$$D_x = 2.628 \text{ g.cm}^{-3}$$

beziehen. Diese Werte stimmen gut mit den Daten a_o = 14.165 Å, b_o = 17.590 Å und c_o = 10.205 Å überein, die Cradwick und Taylor (1972) anläßlich der Strukturbestimmung der Phase $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ ermittelt haben. Das systematische Auftreten von hkl-Reflexen mit h + k = 2n, h0l-Reflexen mit l = 2n und hk0-Reflexen mit h = 2n deutet auf die schon von diesen beiden Autoren angegebene Raumgruppe Cmca hin. Nach Cradwick und Taylor (1972) lautet die Strukturformel der Phase $Na^{X}Na^{IX}Mg^{VI}Mg^{IV}Si_6^{IV}O_{15}$. Die Elementarzelle enthält 8 Formeleinheiten. Die Struktur (Abb. 8) weist eine für ein Silikat recht ungewöhnliche Anordnung der SiO_4-Tetraeder auf: Sie bilden in Richtung der kristallographischen c-Achse und parallel (010) verlaufende, wellblechartig verbogene Bänder. Die Bandbreite ist durch zwei in Richtung [100] hintereinander angeordnete Tetraeder gegeben, die durch ein gemeinsames Sauerstoffatom zu einer Si_2O_7-Gruppe verknüpft werden. Der Identitätsabstand innerhalb der Kette in Richtung c beträgt sechs Si_2O_7-Gruppen, insgesamt enthält die Zelle vier der daraus resultierenden $Si_{12}O_{42}$-Einheiten.
Diese "waschbrettähnlichen" Elemente werden durch die grösseren Kationen Na^+ und Mg^{2+} auf den Positionen $Na(2)^X$,

$Na(1)^{IX}$, $Mg(2)^{VI}$ und $Mg(1)^{IV}$ untereinander zu einer Silikatstruktur verbunden, die einerseits wegen der Bandeinheiten als Bandsilikat angesprochen werden könnte, andererseits wegen des in tetraedrischer Koordination auftretenden Mg(1) aber auch die Voraussetzungen für eine Gerüststruktur erfüllt.

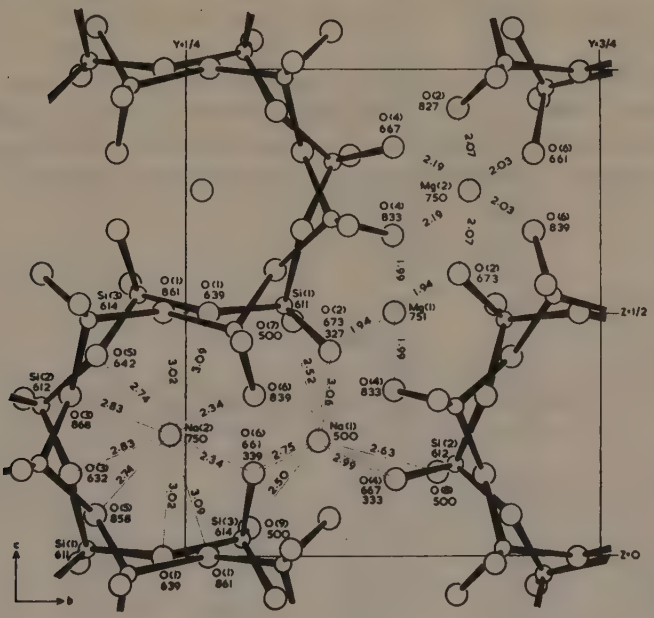

Abb. 8. Ausschnitt der Kristallstruktur der Phase $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ mit Blickrichtung parallel [100] (aus Cradwick und Taylor 1972).

Die zehnfach koordinierte Na(2)-Position befindet sich innerhalb der parallel [100] verlaufenden halboffenen Kanäle, die durch die wellenförmige Verbiegung der $Si_{12}O_{42}$-Einheiten innerhalb der Struktur geschaffen werden. Das Koordina-

tionspolyeder dieser Position ist sehr unregelmäßig, da zwei der interatomaren Na-O-Abstände wesentlich kürzer sind als die restlichen acht. Die neunfach koordinierte Na(1)-Position bildet ein trigonales Prisma mit in Richtung c verlaufender Achse, bei dem sechs der Na-O-Bindungen zu den Ecken, drei hingegen zu den Zentren der Prismenflächen ausgerichtet sind. $Mg(2)^{VI}$ bildet ein fast reguläres Oktaeder, während $Mg(1)^{IV}$ ein stark verzerrtes Tetraeder darstellt.

Die Struktur ist sehr locker gepackt, da sie pro Zelle insgesamt 8 Leerstellen in den bandförmigen Einheiten enthält. Auch bei dieser Phase war keine Variation der optischen Konstanten in Abhängigkeit von P und T festzustellen.

Tabelle 9

Pulver-Röntgendaten der Phase $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ für CuK_α-Strahlung (interner Standard: Al, Synthesebedingungen: Bei 1000°C/ 1 atm aus Glas trocken auskristallisiert), Raumgruppe Cmca

hkl	$2\Theta_{beob.}$		I/I_o	$d_{beob.}$	$d_{ber.}$	$Q.10^5$
020	10.06	CuK_α	5	8.79235	8.79500	+ 1
200	12.50		29	7.08103	7.08250	+ 1
021	13.29		5	6.66184	6.66220	0
220	16.07		7	5.51510	5.51625	+ 1
002	17.38		18	5.10225	5.10250	0
221	18.28		9	4.85302	4.85267	- 1
112	19.16		8	4.63207	4.63117	- 2
040	20.19		98	4.39803	4.39750	- 1
202	21.46		7	4.14054	4.13999	- 2
041	22.00		16	4.04011	4.03850	- 5
240	23.82		73	3.73539	3.73595	+ 2
400	25.15		79	3.54078	3.54125	+ 2
241	25.39		17	3.50786	3.50825	+ 2
420	27.15		16	3.28432	3.28497	+ 4
151	27.55		100	3.23754	3.23786	+ 2
421	28.55		66	3.12638	3.12695	+ 4
242	29.64		6	3.01384	3.01434	+ 4
332	29.95		4	2.98335	2.98339	0
060	30.49		2	2.93173	2.93167	- 1
402	30.73		21	2.90938	2.90925	- 1
223	30.88		2	2.89559	2.89540	- 2

Fortsetzung Tabelle 9

hkl	$2\Theta_{beob.}$		I/I_o	$d_{beob.}$	$d_{ber.}$	$Q.10^5$
152	31.53	CuK_α	15	2.83736	2.83761	+ 2
061	31.76		1	2.81734	2.81770	+ 3
440	32.46		64	2.75816	2.75812	- 1
351	32.94		24	2.71906	2.71907	0
260	33.07		1	2.70867	2.70878	+ 1
441	33.66		32	2.66253	2.66259	+ 1
261	34.25		1	2.61800	2.61812	+ 1
004	35.18 +)		31	2.55125	2.55125	
062	35.31 +)			2.54197	2.54197	
114	36.14		2	2.48531	2.48565	+ 4
170	36.31		3	2.47406	2.47423	+ 2
024	36.68		4	2.44995	2.45024	+ 4
442	37.05		2	2.42633	2.42634	0
153	37.31		7	2.41002	2.40979	- 3
171	37.40		2	2.40443	2.40456	+ 2
600	38.12		4	2.36065	2.36083	+ 3
620	39.52		1	2.28019	2.28012	- 1
460	39.92		3	2.25826	2.25823	- 1
621	40.50 +)	$CuK_{\alpha 1}$	18	2.22525	2.22525	
063	40.59			2.22073	2.22073	
044	40.86		15	2.20664	2.20676	+ 2
080	41.01		1	2.19891	2.19875	- 3
371	41.63 +)		14	2.16765	2.16765	
551	41.85 +)			2.15666	2.15666	
081	42.00		1	2.14934	2.14943	+ 2
602	42.14		7	2.14252	2.14261	+ 2
280	43.04		9	2.09978	2.09989	+ 2
640	43.47		4	2.08000	2.08004	+ 1
404	43.69		1	2.07004	2.07000	- 1
462	43.80		4	2.06509	2.06503	- 1
281	43.99		1	2.05661	2.05679	+ 4
533	44.35		2	2.04075	2.04079	+ 1
552	44.71 x)		1	2.02525	2.02525	
424	44.95		9	2.01490	2.01494	+ 1
115	45.14		2	2.00686	2.00695	+ 2
025	45.59		5	1.98809	1.98817	+ 2
711	45.97		1	1.97253	1.97241	- 3
191	47.77		13	1.90232	1.90217	- 4
731	48.37		6	1.88012	1.88011	- 1
571	49.24		16	1.84892	1.84879	- 4
660	49.53		8	1.83877	1.83875	- 1
661	50.38		1	1.80972	1.80961	- 4
534	50.56		2	1.80370	1.80386	+ 6
732	50.94		1	1.79113	1.79113	0
335	51.14		3	1.78459	1.78458	- 1
800	51.57		19	1.77072	1.77063	- 3

+) Berechnete Werte, da Reflexe nicht genau meßbar
x) Berechneter Wert, da Reflex mit 200-Reflex des Al koinzidiert

4.2.3. Die Phase $Na_2MgSi_4O_{10}$

Die Phase $Na_2MgSi_4O_{10}$ kristallisiert unter Hydrothermalbedingungen in Form unregelmäßig begrenzter, radialstrahliger Aggregate mit einem mittleren Brechungsindex $\bar{n}$ = 1.523. Eine Indizierung der in Tab. 10 angegebenen Röntgen-Pulverdaten war nicht möglich.

Tabelle 10

Pulver-Röntgendaten der Phase $Na_2MgSi_4O_{10}$ für CuK_α-Strahlung
(interner Standard: Korund, Synthesebedingungen: Bei 770°C/ 1 atm aus Glas trocken auskristallisiert)

$2\theta_{beob.}$		I/I_o	$d_{beob.}$	$2\theta_{beob.}$		I/I_o	$d_{beob.}$
9.90	CuK_α	12	8.93409	31.56	CuK_α	5	2.83473
12.53		11	7.06415	32.47		47	2.75734
13.36		100	6.62709	32.66		16	2.74173
13.69		21	6.46808	32.91		3	2.72147
14.37		5	6.16350	33.38		9	2.68422
16.08		2	5.51170	33.71		13	2.65869
17.44		1	5.08483	34.60		8	2.59232
17.79		5	4.98557	36.34		1	2.47209
18.33		4	4.83990	37.03	$CuK_{\alpha 1}$	5	2.42560
19.19		20	4.62490	38.38		27	2.34332
19.83		46	4.47705	38.63		1	2.32873
20.21		20	4.39372	38.96		4	2.30976
22.03		17	4.03468	39.37		4	2.28665
22.63		21	3.92905	40.21		1	2.24080
23.33		14	3.81272	40.78		4	2.21078
23.81		29	3.73693	41.58		10	2.17008
25.18		30	3.53663	42.18		1	2.14058
25.30		10	3.52013	43.07		9	2.09839
25.59		58	3.48089	44.89		2	2.01745
27.37		20	3.25842	45.51		5	1.99140
27.55		23	3.23754	46.14		4	1.96566
28.22		42	3.16218	47.40		6	1.91631
28.53		28	3.12852	47.80		7	1.90120
28.87		5	3.09245	49.33		4	1.84575
29.40		5	3.03790	50.92		6	1.79179
29.93		9	2.98530	51.67		9	1.76753
30.25		13	2.95444	52.99		7	1.72657
30.72		5	2.91030				

4.2.4. Die Phase $Na_2Mg_2Si_4O_{11}$

Die Phase $Na_2Mg_2Si_4O_{11}$ kristallisiert unter Hydrothermalbedingungen in unregelmäßig ausgebildeten, meist linsenförmigen Kristallen mit einem mittleren Brechungsindex $\bar{n}$ = 1.529. Die in Tab. 11 aufgeführten Röntgen-Pulverdaten konnten nicht indiziert werden.

Tabelle 11

Pulver-Röntgendaten der Phase $Na_2Mg_2Si_4O_{11}$ für CuK_α-Strahlung (interner Standard: Quarz, Synthesebedingungen: Bei 850°C/ 1 atm aus Glas trocken auskristallisiert)

$2\Theta_{beob.}$		I/I_o	$d_{beob.}$	$2\Theta_{beob.}$		I/I_o	$d_{beob.}$
10.10	CuK_α	1	8.75762	32.17	CuK_α	39	2.78236
12.52		24	7.06977	32.45		26	2.75899
13.39		8	6.61231	32.96		7	2.71746
14.05		1	6.30315	33.70		7	2.65946
16.11		4	5.50150	34.30		6	2.61430
17.45		9	5.08194	35.27		15	2.54459
18.01		53	4.92516	35.70		8	2.51492
18.26		2	4.85829	36.08		10	2.48930
18.51		17	4.79324	37.08	$CuK_{\alpha 1}$	11	2.42244
20.21		100	4.39372	38.18		4	2.35514
20.45		23	4.34270	38.82		2	2.31777
21.55		3	4.12345	40.99		3	2.19994
22.04		7	4.03287	41.63		6	2.16759
22.89		2	3.88500	42.55		4	2.12282
23.91		90	3.72153	43.23		4	2.09099
25.12		43	3.54494	45.04		3	2.01108
25.41		7	3.50514	45.39		3	1.99638
25.91		58	3.43862	45.82		5	1.97864
26.96		28	3.30704	46.36		1	1.95684
27.27		34	3.27014	46.91		4	1.93517
27.55		30	3.23754	47.59		1	1.90910
28.54		91	3.12745	48.42		2	1.87829
29.41		6	3.03688	49.33		3	1.84575
30.08		12	2.97075	49.93		5	1.82497
30.84		11	2.89925	51.64		7	1.76848
31.05		27	2.88012	52.08		3	1.75457
31.55		8	2.83561				

4.2.5. Die Phase $Na_2MgSi_3O_8$

Die Phase $Na_2MgSi_3O_8$ kristallisiert unter Hydrothermalbedingungen in unregelmäßig ausgebildeten plattenförmigen, z. T. auch leistenförmigen Kristallen mit einem mittleren Brechungsindex $\bar{n}$ = 1.527. Die in Tab. 12 angegebenen Pulver-Röntgendaten konnten nicht indiziert werden.

Tabelle 12

Pulver-Röntgendaten der Phase $Na_2MgSi_3O_8$ für CuK_α-Strahlung
(interner Standard: Al, Synthesebedingungen: Bei 700°C/ 1 atm aus Glas trocken auskristallisiert)

$2\Theta_{beob.}$		I/I_o	$d_{beob.}$	$2\Theta_{beob.}$		I/I_o	$d_{beob.}$
10.42	CuK_α	10	8.48938	31.47	CuK_α	97	2.84264
12.52		8	7.06977	31.64		100	2.82775
12.90		3	6.86235	31.97		45	2.79931
13.78		24	6.42603	32.46		25	2.75816
15.60		4	5.68019	32.92		11	2.72067
16.87		5	5.28331	33.59		28	2.66792
17.46		11	5.07905	33.90		37	2.64423
17.98		2	4.93331	34.33		24	2.61208
20.20		47	4.39587	34.82		9	2.57644
20.41		61	4.35112	35.31		16	2.54180
21.03		43	4.22422	36.16		8	2.48398
21.40		79	4.15201	37.70	$CuK_{\alpha 1}$	5	2.38401
21.75		9	4.08598	39.37		14	2.28665
22.00		3	4.04011	40.23		1	2.23973
22.76		10	3.90690	40.65		1	2.21755
23.18		16	3.83705	41.61		8	2.16858
23.88		24	3.72614	42.20		7	2.13962
24.35		12	3.65527	43.46		13	2.08046
25.17		20	3.53801	45.29		9	2.00056
25.41		3	3.50514	45.80		2	1.97946
25.94		51	3.43471	46.46		3	1.95286
26.27		27	3.39231	47.18		9	1.92473
27.46		81	3.24795	47.77		12	1.90232
27.79		84	3.21012	49.32		2	1.84610
28.49		64	3.13282	50.41		7	1.80871
29.47		31	3.03084	50.86		6	1.79376
30.12		7	2.96690	51.64		3	1.76848
30.79		10	2.90385	52.94		6	1.72808
31.02		9	2.88284				

4.2.6. Die Phase $Na_4Mg_3Si_5O_{15}$

Die Phase $Na_4Mg_3Si_5O_{15}$ kristallisiert unter Hydrothermal, bedingungen in Form unregelmäßig ausgebildeter, plattiger Kristalle. Der mittlere Brechungsindex $\bar{n}$ = 1.558 liegt charakteristischerweise deutlich über dem der anderen wasserfreien Na-Mg-Silikate. Die in Tab. 13 aufgeführten Röntgen-Pulverdaten konnten nicht indiziert werden.

Tabelle 13

Pulver-Röntgendaten der Phase $Na_4Mg_3Si_5O_{15}$ für CuK_α-Strahlung
(interner Standard: Flußspat, Synthesebedingungen: Bei 800°C/ 1 atm aus Glas trocken auskristallisiert)

$2\theta_{beob.}$		I/I_o	$d_{beob.}$	$2\theta_{beob.}$		I/I_o	$d_{beob.}$
9.78	CuK_α	23	9.04344	33.99	CuK_α	100	2.63743
9.90		34	8.93409	34.44		40	2.60399
12.66		5	6.99190	34.74		5	2.58219
12.91		11	6.85706	35.42		69	2.53416
13.05		9	6.78381	36.20		98	2.48133
14.88		1	5.95338	36.45		74	2.46488
17.18		10	5.16119	36.74		11	2.44609
18.02		25	4.92245	37.35	$CuK_{\alpha 1}$	95	2.40555
18.62		12	4.76517	38.14		6	2.35752
18.90		20	4.69520	38.64		33	2.32815
19.71		4	4.50404	39.32		2	2.28944
19.81		13	4.48153	39.58		9	2.27500
20.29		2	4.37658	40.08		3	2.24776
21.53		8	4.12723	40.33		14	2.23441
22.04		43	4.03287	41.47		5	2.17558
22.45		5	3.96014	41.78		4	2.16015
23.80		97	3.73848	42.11		7	2.14398
24.38		49	3.65084	42.21		8	2.13913
25.40		18	3.50650	42.50		2	2.12520
25.85		6	3.44647	42.88		6	2.10725
26.12		24	3.41145	43.00		7	2.10164
26.59		25	3.35221	43.81		7	2.06465
27.28		8	3.26897	43.91		5	2.06018
27.70		19	3.22035	44.19		8	2.04777
28.85		18	3.09455	45.27		16	2.00139
29.37		69	3.04093	45.71		3	1.98233
29.83		47	2.99508	47.84		15	1.89970
30.14		34	2.96497	48.34		2	1.88122
30.37		64	2.94304	48.60		11	1.87176
30.73		7	2.90938	49.31		10	1.84646
32.58		6	2.74828	50.24		9	1.81443
33.62		10	2.66561	51.06		5	1.78720

Fortsetzung Tabelle 13

$2\theta_{beob.}$		I/I_o	$d_{beob.}$	$2\theta_{beob.}$		I/I_o	$d_{beob.}$
51.22	$CuK\alpha_1$	3	1.78199	54.91	$CuK\alpha_1$	1	1.67065
52.42		6	1.74399	56.52		6	1.62682
52.57		3	1.73937	57.16		2	1.61011
53.07		12	1.72415	57.31		6	1.60626
53.58		5	1.70894	57.47		19	1.60216
54.34		1	1.68682	59.54		5	1.55131

4.3. Die Phase X, eine Phase unbekannter Zusammensetzung

Die Phase X tritt innerhalb des Si-reichen Teils des quaternären Systems auf zahlreichen Zusammensetzungen unter den verschiedensten PT-Bedingungen auf. Natur und Zusammensetzung dieser Phase konnten nicht geklärt werden. Die Charakterisierung "phyllosilikatähnlich", die in der Folge Verwendung findet, ist lediglich als arbeitshypothetischer Begriff zu werten - er beruht auf Ähnlichkeitsmerkmalen des Pulverdiagramms der Phase X mit Phyllosilikat-Diagrammen. Die Gitterkonstanten der Phase sind unbekannt, da sich die in Tab. 14 angegebenen Röntgen-Pulverdaten nicht indizieren ließen. Die Phase ist in Glykol nicht quellbar. Wegen der extremen Feinkörnigkeit des filzartigen Syntheseprodukts und der engen Verwachsung mit anderen Phasen (ein einphasiges Präparat konnte nicht synthetisiert werden) war eine Bestimmung eines mittleren Brechungsindex mit hinreichender Genauigkeit nicht möglich. Über die Stabilitätsverhältnisse der Phase X konnte ebenfalls keine Klarheit erlangt werden: Aus den in Abschnitt 5.2.6. diskutierten Reaktionen geht hervor, daß die Phase X einerseits als stabile Phase des quaternären Systems betrachtet werden muß, da ohne ihre Beteiligung das invariante Gleichgewicht I_{10} nicht möglich ist. Andererseits zeigt sie eine charakteristische Neigung zu metastabiler Kristallisation, die sie zu einem "allgegenwärtigen" Produkt der Hydrothermalsynthese werden läßt. Als krasses Beispiel hierfür sei ihr Auftreten als

"Quenchphase" mit einem Anteil von ca. 50 % in einem oberhalb der Liquidustemperatur (1000°C/ 1kb) auf der Zusammensetzung der Phase $Na_2MgSi_3O_8$ angesetzten Versuch angeführt.

Aus den Phasenbeziehungen des quaternären Systems läßt sich die Zusammensetzung theoretisch etwas näher eingrenzen (Abb. 28): Sie liegt in der Projektion auf die H_2O-freie Basis des quaternären Systems jenseits der Verbindungslinie Forsterit - $Na_4Mg_3Si_5O_{15}$ auf der Verlängerung der Linie zwischen dem SiO_2-Pol und dem darstellenden Punkt der Amphibolphase $Na_3Mg_5[Si_8O_{21}(OH)](OH)_2$ in den Mg-reicheren Teil des Systems hinein (unter der Voraussetzung allerdings, daß die beobachtete Abbauparagenese Quarz + "Phyllosilikat" des Hydromagnesiorichterits (Abschnitt 5.1.2.) tatsächlich eine stabile Phasenvergesellschaftung darstellt).

Tabelle 14

Pulver-Röntgendaten der "phyllosilikatähnlichen" Phase X für CuK_α -Strahlung (interner Standard: Si, Synthesebedingungen: Glas $Na_2O.2MgO.4SiO_2$ bei 450°C/ 1 kb P_{H_2O}/112 h)

$2\theta_{beob.}$		I/I_o	$d_{beob.}$	$2\theta_{beob.}$		I/I_o	$d_{beob.}$
9.69	CuK_α	93	9.12723	32.28	CuK_α	28	2.77313
18.34		35	4.83728	34.15		76	2.62544
18.76		20	4.72992	34.54		37	2.59668
19.61		55	4.52678	35.02		14	2.56218
21.91		51	4.05651	35.61		63	2.52107
22.33		21	3.98115	36.20		10	2.48133
25.10		60	3.54772	36.60		6	2.45512
27.00		69	3.30223	37.37		13	2.40629
27.86		100	3.20222	37.64		16	2.38964
29.20		48	3.05825	38.50		25	2.33822
29.80		71	2.99802	39.64		55	2.27357
32.00		41	2.79675				

5. Die Stabilitätsbeziehungen der innerhalb des Si-reichen Teils des Systems Na_2O-MgO-SiO_2-H_2O auftretenden kristallinen Phasen

Die experimentelle Bestimmung der Stabilitätsbeziehungen der für die Phasenbeziehungen des Si-reichen Teils des quaternären Systems wichtigen Phasen wird durch zwei Umstände erschwert: Einerseits zeigen alle hier auftretenden Phasen eine charakteristische Neigung zu metastabiler Kristallisation, andererseits sind sie unter Hydrothermalbedingungen mehr oder weniger stark inkongruent löslich. Beide Effekte tragen dazu bei, daß sich die die Stabilität dieser Phasen charakterisierenden univarianten Gleichgewichte erst aus der internen Konsistenz einer Fülle von auf den verschiedensten Pauschalzusammensetzungen gewonnenen Versuchsergebnissen ableiten lassen.

Die besonders bei den ternären Phasen des Systems Na_2O-MgO-SiO_2 zu beobachtende metastabile Kristallisation wird durch die Beteiligung Na- und Si-reicher Schmelzen an den Phasengleichgewichten begünstigt. Diese bis zu sehr niedrigem Wasserdruck stabilen Schmelzen verhindern auch eine reversible experimentelle Bestimmung von Reaktionen.

Als Folge der inkongruenten Löslichkeit sowohl der Amphibolphasen als auch der wasserfreien Na-Mg-Silikate unter erhöhtem Wasserdruck geht vornehmlich Na in die wässerige Gasphase über. Dieser Prozeß der relativen Anreicherung von Na in der koexistierenden Gasphase verändert die Zusammensetzung des Bodenkörpers des Probenmaterials geringfügig in Richtung auf etwas Na-ärmere Zusammensetzungen hin. Dieses Phänomen macht sich besonders deutlich bei der Verwendung von kristallinem einphasigem Ausgangsmaterial durch das Auftreten weiterer kristalliner Phasen oder gelegentlich auch einer Schmelze bemerkbar. Diese zusätzlichen Phasen stellen lediglich das Ergebnis einer etwas veränderten Zusammensetzung dar und sind nicht als Reaktionsprodukte zu deuten.

Wegen der aus beiden Prozessen resultierenden Vielfalt der Phasen sind in den begleitenden Tabellen die Versuchsergebnisse dahingehend spezifiziert, daß die sich jeweils auf die

Ausgangszusammensetzung beziehende stabile Paragenese hervorgehoben wird und sich somit von metastabil gebildeten oder durch Löslichkeit des Ausgangsmaterials in Erscheinung tretenden Phasen unterscheiden läßt. Die in den PT-Diagrammen für einen oder mehrere Hydrothermalversuche eingetragenen Symbole gelten für diese stabilen Phasenvergesellschaftungen.

Die genannten Effekte lassen sich durch die Verwendung geringer H_2O-Mengen in der Probensubstanz vermeiden - nur so ist letztlich auch die Synthese einphasiger Amphibole möglich. Bei den Stabilitätsuntersuchungen konnte jedoch die bei der Synthese benutzte Wassermenge von nur 10 Gew% nicht gewährleisten, daß unter den Versuchsbedingungen H_2O immer als Überschußphase anwesend war: Einerseits waren die für die Sättigung der auftretenden Schmelzen erforderlichen H_2O-Mengen unbekannt, andererseits verbrauchten schon die Amphibolphasen (bei Vollumsatz der Charge zu Amphibol) zwischen 2.24 - 3.34 Gew. % H_2O. Aus diesem Grunde erschien die Verwendung von 15 Gew. % H_2O ratsam. Bei den in der nachfolgenden Diskussion der Stabilitäts- und Kompatibilitätsbeziehungen erwähnten Schmelzen handelt es sich daher um H_2O-gesättigte Schmelzen mit allerdings nicht genau bekanntem Wassergehalt, da unter den Versuchsbedingungen H_2O als Überschußphase zugegen war.
In Abb. 9 sind die für die Stabilitätsbeziehungen der untersuchten Phasen maßgebenden univarianten und invarianten Gleichgewichte in einer halbschematischen Übersicht zusammengestellt.

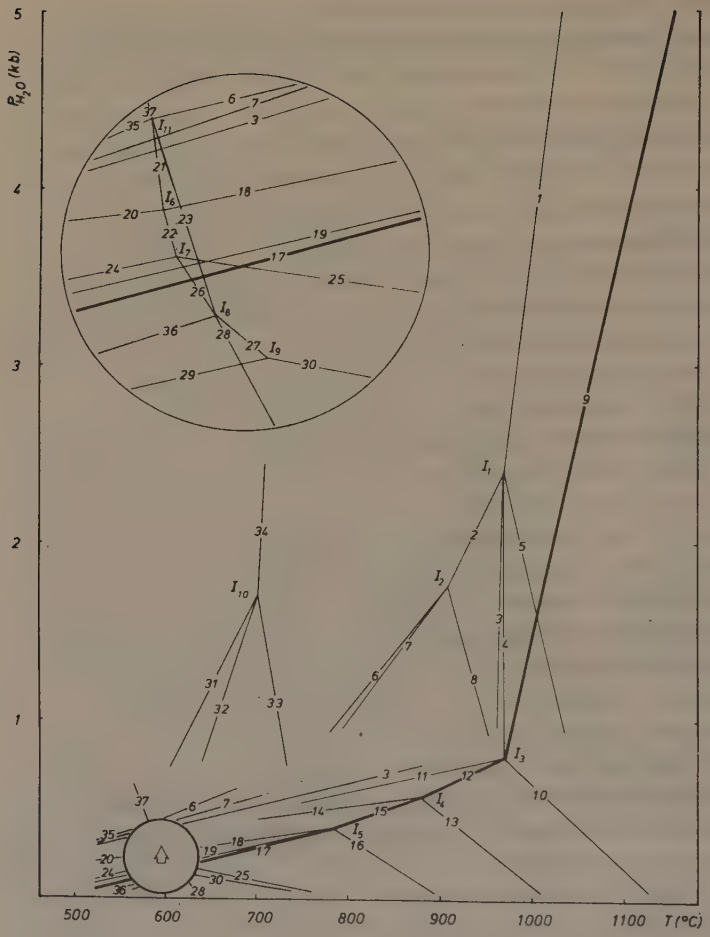

Abb. 9. Halbschematische Übersicht über den Verlauf der univarianten Reaktionen (1) - (37) und die Lage der invarianten Punkte I_1 - I_{11}. Die etwas stärker hervorgehobenen Reaktionen (9), (12), (15) und (17) definieren die obere thermische Stabilitätsgrenze der Amphibol-Mischkristallreihe. Die invarianten Punkte werden durch Schreinemakers-Analyse in den Abb. 11, 12, 14, 18, 19, 21, 23, 25, und 28 näher erläutert, wobei die H_2O-abwesenden Reaktionen generell nicht berücksichtigt werden.

5.1. Die Stabilitätsbeziehungen der Amphibol-Mischkristallreihe $Na_2Mg_6[Si_8O_{22}](OH)_2$ - $Na_3Mg_5[Si_8O_{21}(OH)](OH)_2$

Für die Stabilitätsbeziehungen der Amphibolreihe Magnesiorichterit - Hydromagnesiorichterit sind die in Abb. 1 dargestellten Kompatibilitätsbeziehungen des Systems Na_2O-MgO-SiO_2 bei 1 atm von Bedeutung, da die Amphibolphasen der Mischkristallreihe erst durch die Abbaureaktionen bestimmter Paragenesen dieses Systems mit steigendem Wasserdruck stabil werden.

5.1.1. Das Stabilitätsfeld der Phase $Na_2Mg_6[Si_8O_{22}](OH)_2$

In der Projektion auf die H_2O-freie Basis des quaternären Systems fällt der darstellende Punkt für die Zusammensetzung des Na-armen Endgliedes der Amphibol-Mischkristallreihe mit einem Mol-Verhältnis von Na_2O:6MgO:8SiO_2:H_2O auf die Verbindungslinie zwischen den Phasen Forsterit und $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$, die gleichzeitig eine für die Subsolidusbeziehungen des Systems Na_2O-MgO-SiO_2 bei 1 atm gültige Konode darstellt (Abb. 1). Unter Hydrothermalbedingungen bleibt die Zweiphasenparagenese Forsterit + $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ bei $P_{H_2O} = P_{gesamt}$ über einen etwa dreieckförmigen PT-Bereich hinweg bis zu einem Maximaldruck von 0.6 kb stabil (Abb. 10). Sie geht an ihrer oberen thermischen Stabilitätsgrenze durch die Reaktion:

$$\text{Forsterit} + Na_2Mg_2Si_6O_{15} = Na_2Mg_5Si_{12}O_{30} + \text{Schmelze} \qquad (13)$$

in die Liquidusparagenese Forsterit + $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ + Schmelze über. Reaktion (13) verläuft von 1040°C/ 1 atm mit negativer Steigung über 990° C/0.1kb bis zu dem invarianten Punkt I_4 bei 880°C/0.6kb (Abb. 12). Mit steigender Temperatur wird diese erste Paragenese mit Schmelze als Folge der Reaktion:

$$\text{Forsterit} + Na_2Mg_5Si_{12}O_{30} = \text{Enstatit} + \text{Schmelze} \qquad (10)$$

durch eine Liquidusparagenese Forsterit + Enstatit + Schmelze abgelöst. Ausgehend von der Reaktionstemperatur 1180°C/ 1atm setzt sich dieses univariante Gleichgewicht mit ebenfalls ne-

gativer Steigung über 1080°C/ 0.1 kb bis zu dem invarianten Punkt I_3 bei 955°C/0.8kb (Abb. 11) fort.

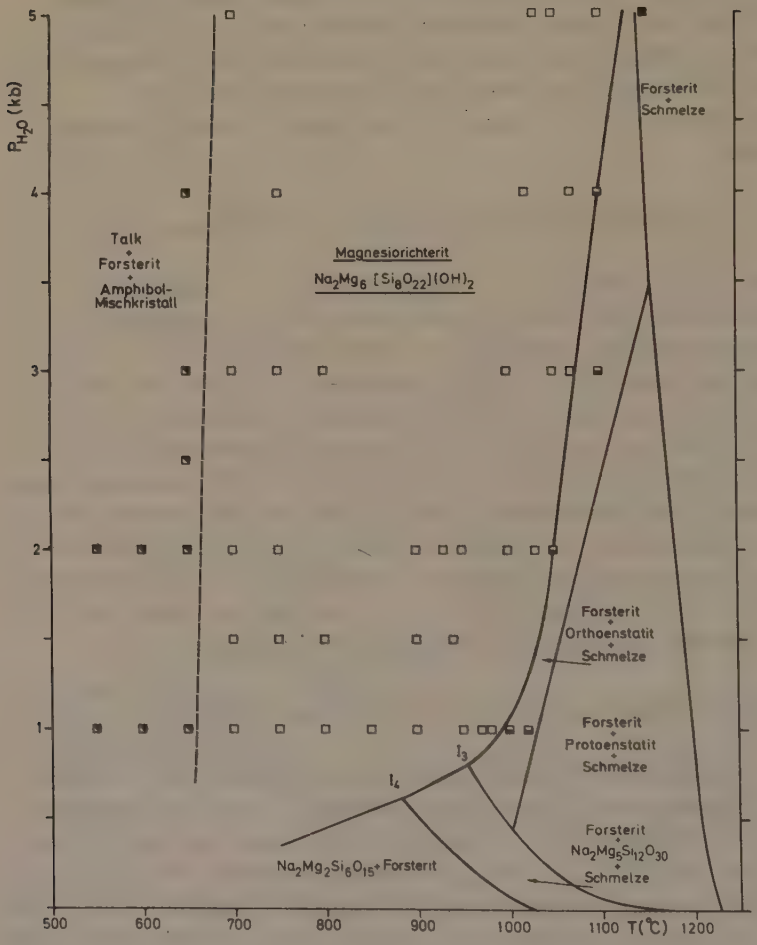

Abb. 10. Das Stabilitätsfeld der Amphibolphase $Na_2Mg_6[Si_8O_{22}](OH)_2$ für $P_{H_2O} = P_{gesamt}$.

Obwohl die beiden invarianten Punkte I_4 und I_3 die Maximaldrucke für die stabile Kristallisation der Paragenesen Forsterit + $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ bzw. Forsterit + $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ + Schmelze definieren, kristallisieren Phasen dieser Paragenesen auch noch bei wesentlich höheren Drücken - und zwar sowohl bei der Verwendung von Oxid-Mischungen als auch von synthetischem Magnesiorichterit als Ausgangsmaterial. Im letzteren Fall ist der Anteil der metastabil gebildeten Produkte deutlich geringer: Während er bei Oxid-Mischungen in der Größenordnung 10 - 20 % schwankt, sinkt er bei synthetischem Amphibolmaterial auf 5 - 10 %. Charakteristisch ist ferner, daß die metastabil gebildeten Phasen selbst bei sehr langen Versuchszeiten noch auftreten: In einer aus Oxid-Mischung als Ausgangsmaterial bestehenden Probe waren nach 2067 Stunden Versuchsdauer bei 730°C/1kb neben 95 % $Na_2Mg_6[Si_8O_{22}](OH_2)$ noch 5 % Forsterit + $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ zu beobachten.

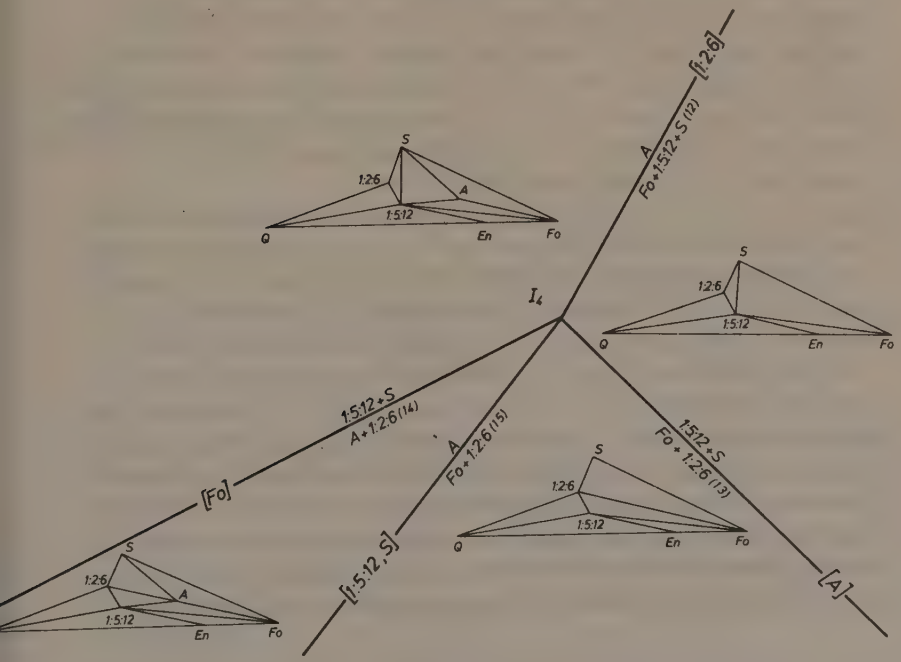

Abb. 11. Schreinemakers-Analyse des invarianten Punktes I_4 bei 880°C/0.6kb. Abkürzungen der koexistierenden Phasen: A = Magnesiorichterit, Fo = Forsterit, 1:2:6 = $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$, 1:5:12 = $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$, S = Schmelze.

Forsterit + $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ treten im Druckbereich 1 - 1.5 kb neben Magnesiorichterit bis zu einer Temperatur von maximal 850°C auf. Bei 850°C/1kb sind aber schon geringe Mengen der Phase $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ und eines Glases beobachtbar, die der bei höheren Temperaturen verstärkt hervortretenden metastabilen Paragenese Forsterit + $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ + Schmelze zuzurechnen sind. Der sich in dieser Form bei 850°C/ 1kb abzeichnende Übergang zwischen den beiden Paragenesen läßt sich plausibel als Ergebnis des metastabilen Astes der Reaktion (13) über I_4 hinaus deuten. Diese metastabilen Phasenbeziehungen wirken sich erschwerend auf die richtige Interpretation der Stabilitätsbeziehungen der Amphibolphase $Na_2Mg_6[Si_8O_{22}](OH)_2$ aus: Da sich in geringen Mengen die beiden Na-Mg-Silikate $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ und $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ nicht mehr mit Sicherheit voneinander unterscheiden lassen, wird wegen des Auftretens von Glas ab 850°C/1kb der Eindruck erweckt, als schmelze $Na_2Mg_6[Si_8O_{22}](OH)_2$ inkongruent zu Forsterit + $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ + Schmelze. Da dieser Fall aber wegen der Koplanarität der Amphibolphase mit der durch die Phasen Forsterit, $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ und H_2O definierten Ebene aus phasentheoretischen Gründen nicht eintreten kann, bleibt noch als Fehldeutung (ein phasentheoretisch möglicher) Abbau in die Liquidusparagenese Forsterit + $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ + Schmelze bei 850°C/1kb.

In ganz analoger Weise verwischen metastabile Phasenbeziehungen oberhalb des invarianten Punktes I_3 das Bild des stabilen Phasengleichgewichts: Bei 900°C/1kb treten neben 90 % Magnesiorichterit 10 % Forsterit + $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ + Schmelze auf, bei 950°C sind nur mehr noch neben 85 % Magnesiorichterit 15 % Forsterit + Enstatit + Glas festzustellen, die sich als auf der Hochtemperaturseite der metastabilen Verlängerung von Reaktion (10) über I_3 hinaus entstandene Paragenese Forsterit + Enstatit + Schmelze auffassen lassen. Dieser Fall ist insofern bemerkenswert, als hier die bei höheren Temperaturen tatsächlich stabile Liquidusparagenese schon 40°C unterhalb der Schmelzkurve der Amphibolphase metastabil auftritt und auch über längere Versuchszeiträume hinweg erhalten bleibt.

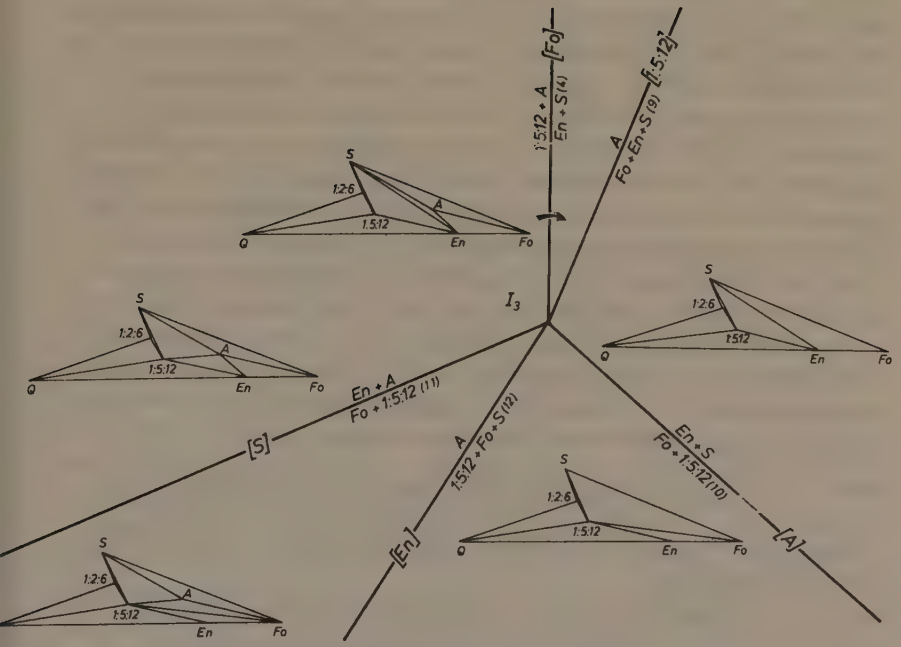

Abb. 12. Schreinemakers-Analyse des invarianten Punktes I_3 bei 955°C/0.8kb. Abkürzungen der koexistierenden Phasen: A = Magnesiorichterit, Fo = Forsterit, En = Enstatit, 1:5:12 = $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$, S = Schmelze.

Bei 960°C/ 1kb machen sich durch die inkongruente Löslichkeit der Amphibolphase bedingte Phänomene bemerkbar: Unter diesen Bedingungen treten neben 95 % Magnesiorichterit 5 % Enstatit + Glas auf. Alle drei genannten Phasen gehören zu der stabilen Paragenese Magnesiorichterit + Enstatit + Schmelze, die durch die in den invarianten Punkt I_3 einmündende univariante Reaktion:

$$\text{Magnesiorichtertit} + Na_2Mg_5Si_{12}O_{30} = \text{Enstatit} + \text{Schmelze} + H_2O \qquad (4)$$

ermöglicht wird (Abb. 12). Theoretisch ist Reaktion (4) wegen der Beteiligung der noch stabilen Amphibolphase $Na_2Mg_6[Si_8O_{22}](OH)_2$ auf deren Zusammensetzung nicht beobachtbar. Durch die relativ stärkere Verarmung des Bodenkörpers der Probe an Na durch in inkongruente Löslichkeit des Amphibolmaterials wird jedoch die auf der Hochtemperaturseite der Reaktion (4) stabil erzeugte Paragenese Magnesiorichterit + Enstatit + Schmelze sichtbar. Auf den gleichen Effekt ist das zusätzliche Auftreten von durchschnittlich 5 % Enstatit + Glas neben 95 % Magnesiorichterit bei höherem Wasserdruck bis zu 5 kb zurückzuführen (vergl. Tabelle 15): Zwischen den invarianten Punkten I_3 bei 955°C/0.8kb und I_1 bei 970°C/2.4kb wird durch Reaktion (4) und oberhalb I_1 dann durch Reaktion (1) jeweils auf der Hochtemperaturseite die Liquidusparagenese Magnesiorichterit + Enstatit + Schmelze stabil (vergl. Schreinemakers-Analyse des Punktes I_1 in Abb. 18).

Für die obere thermische Stabilitätsgrenze der Amphibolphase $Na_2Mg_6[Si_8O_{22}](OH)_2$ ergibt sich - bedingt durch die beiden invarianten Punkte I_4 und I_3 - eine Gliederung in drei univariante Reaktionen:
Bei geringem Wasserdruck wird Magnesiorichterit bei 750°C/0.35kb und 850°C/0.55kb in die kristalline Zweiphasenparagenese Forsterit + $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ abgebaut:

$$Na_2Mg_6[Si_8O_{22}](OH)_2 = 2\ Mg_2SiO_4 + Na_2Mg_2Si_6O_{15} + H_2O \qquad (15).$$

Reaktion (15) endet an dem invarianten Punkt I_4, an dem erstmals eine Schmelze auftritt. Von I_4 ab reagiert der Magnesiorichterit entlang einer über 920°C/0.7kb bis zu I_3 verlaufenden Schmelzkurve zu Forsterit + $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ + Schmelze:

$$\text{Magnesiorichterit} = \text{Forsterit} + Na_2Mg_5Si_{12}O_{30} + \text{Schmelze} + H_2O \qquad (12)$$

Oberhalb I_3 schmilzt $Na_2Mg_6[Si_8O_{22}](OH)_2$ dann schließlich entlang einer zunehmend druckunabhängiger werdenden univarianten Kurve bei 990°C/1kb, 1045°C/2kb, 1070°C/3kb, 1100°C/4kb und 1130°C/5kb inkongruent zu Forsterit + Enstatit + Schmelze:

Magnesiorichterit = Forsterit + Enstatit + Schmelze + H_2O (9)

An seiner unteren thermischen Stabilitätsgrenze wird Magnesiorichterit bei 660°C/1kb und 680°C/5kb in die Solidusparagenese Forsterit + Talk + Amphibol-Mischkristall abgebaut. Die entsprechende Gleichgewichtskurve ist in Abb. 10 gestrichelt dargestellt, da die Reaktion nicht reversibel untersucht worden ist (und deshalb nicht ausgeschlossen werden kann, daß hier nur eine Keimbildungskurve beobachtet worden ist).
Die obere thermische Stabilitätsgrenze des Magnesiorichterits weist große Ähnlichkeit mit der Konfiguration der Schmelzkurve der Amphibolphase $Na_2CaMg_5[Si_8O_{22}](OH)_2$, des Richterits sensu stricto, auf. Forbes (1971) und Charles (1975) haben diese Schmelzkurve bis zu einem Maximaldruck von P_{H_2O} = 1 kb untersucht, sind dabei aber zu widersprüchlichen Ergebnissen gekommen. Die Bestimmung der oberen thermischen Stabilitätsgrenze des Richterit durch Charles (1975) erscheint vertrauenswürdiger, da bei dieser Untersuchung die Phasenbeziehungen des Niederdruckbereiches bis zu 1 atm hinab theoretisch richtig interpretiert werden. Allerdings finden die Daten von Shadid und Glasser (1972) über das System Na_2O-CaO-MgO-SiO_2 bei 1 atm keine Berücksichtigung, so daß dieser Druckbereich korrekturbedürftig bleibt: Die Zusammensetzung der Amphibolphase $Na_2CaMg_5[Si_8O_{22}](OH)_2$ fällt in ihrer Projektion auf das System Na_2O-CaO-MgO-SiO_2 in den Teiltetraeder Diopsid-Forsterit-$Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$-$Na_2Mg_2Si_6O_{15}$, für den Shadid und Glasser (1972) eine Solidustemperatur von 1000°C/1atm angeben. Die oberhalb der Solidustemperatur stabile Liquidusparagenese Forsterit + Diopsid + $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ + Schmelze geht bei 1210°C in die Liquidusparagenese Forsterit + Diopsid + Enstatit + Schmelze über. Beide Paragenesen mit ternären Phasen des Systems Na_2O-MgO-SiO_2 sind unter Hydrothermalbedingungen maximal bis zu zwei dicht nebeneinander auf der Schmelzkurve des Richterits bei 0.1 kb liegenden invarianten Punkten stabil, so daß oberhalb 0.1 kb P_{H_2O} Richterit inkongruent zu Forsterit + Enstatit + Diopsid + Schmelze schmilzt. Die wie bei der synthetischen Phase $Na_2Mg_6[Si_8O_{22}](OH)_2$ noch anfänglich flache Schmelzkurve wird

mit steigendem Druck zunehmend steiler und schneidet die 1 kb-Isobare bei 1030°C. Der Richterit ist demnach im Vergleich zum Hydromagnesiorichterit nicht nur noch zu geringerem P_{H_2O} hin stabil, sondern darüber hinaus auch die thermisch stabilere Phase.

Tabelle 15

Hydrothermal-Versuche auf der Zusammensetzung $Na_2O.6MgO.8SiO_2$

Abkürzungen:
- MR = Magnesiorichterit
- A-MK = Amphibol-Mischkristall
- OE = Orthoenstatit
- Fo = Forsterit
- Tc = Talk
- 1:2:6 = Phase $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$
- 1:5:12 = Phase $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$
- X = "phyllosilikatähnliche" Phase
- G = Glas
- M = Oxid-Mischung

Ausgangsmaterial	P (Bar)	T (°C)	Dauer (h)	kondensierte Phasen (stabile Paragenese unterstrichen)
Mr	1000	500	972	Fo, Tc, X
MR	1000	550	754	A-MK, Fo, Tc, X
MR	1000	600	366	A-MK, Fo, Tc, X
MR	1000	650	366	A-MK, Fo, Tc, X
MR	1000	700	422	MR, Fo, 1:2:6
M	1000	730	2067	MR, Fo, 1:2:6
M	1000	740	169	MR, Fo, 1:2:6
M	1000	750	170	MR, Fo, 1:2:6
M	1000	760	226	MR, Fo, 1:2:6
M	1000	770	111	MR, Fo, 1:2:6
M	1000	790	60	MR, Fo, 1:2:6
M	1000	800	212	MR, Fo
M	1000	850	101	MR, Fo, 1:2:6, 1:5:12, G
M	1000	880	71	MR, Fo, 1:5:12
M	1000	900	139	MR, Fo, 1:5:12, G
M	1000	950	173	MR, OE, G
MR	1000	970	42	MR, OE, G
M	1000	980	38	MR, Fo, OE
MR	1000	1000	98	Fo, OE, G
MR	1000	1020	26	Fo, OE, G
M	1500	400	1255	Fo, TC, X, G
M	1500	700	71	MR, Fo, 1:2:6
M	1500	750	431	MR, Fo, 1:2:6
M	1500	760	45	MR, Fo, 1:2:6
M	1500	800	432	MR, Fo, 1:2:6

Fortsetzung Tabelle 15

Ausgangsmaterial	P (Bar)	T (°C)	Dauer (h)	kondensierte Phasen (stabile Paragenese unterstrichen
M	1500	900	102	MR, Fo, 1:5:12
M	1500	930	37	MR, Fo, 1:5:12, G
M	1500	960	29	MR, OE, G
MR	2000	500	867	Fo, Tc, X
MR	2000	550	932	A-MK, Fo, Tc, X
MR	2000	600	573	A-MK, Fo, Tc, X
MR	2000	650	143	A-MK, Fo, Tc, X
M	2000	700	110	MR, Fo, 1:5:12
M	2000	750	74	MR, Fo
M	2000	750	468	MR, Fo, 1:5:12
MR	2000	750	73	MR
M	2000	800	73	MR, Fo, 1:5:12
M	2000	850	67	MR, Fo, 1:5:12, G
M	2000	900	26	MR, Fo
M	2000	930	43	MR, Fo
M	2000	950	65	MR
MR	2000	1000	46	MR, OE, G
MR	2000	1030	43	MR, OE, G
MR	2000	1050	26	Fo, OE, G
MR	2500	600	256	A-MK, Fo, Tc, X
MR	2500	650	729	A-MK, Fo, Tc, X
MR	3000	650	976	A-MK, Fo, Tc, X
MR	3000	700	263	MR
M	3000	750	1363	MR, Fo
M	3000	800	372	MR, Fo
M	3000	850	97	MR, Fo
MR	3000	1000	29	MR, OE, G
M	3000	1000	253	MR, OE, G
MR	3000	1050	21	MR, OE, G
MR	3000	1070	25	MR, OE
MR	3000	1100	27	Fo, OE, G
MR	4000	650	43	A-MK, Fo, Tc, X
MR	4000	750	43	MR
MR	4000	800	79	MR
MR	4000	1020	48	MR, OE, G
MR	4000	1070	26	MR, OE, G
MR	4000	1100	32	Fo, OE, G, MR
M	5000	700	331	MR, Tc, X
MR	5000	1030	39	MR, OE, G
MR	5000	1050	42	MR, OE, G
MR	5000	1100	21	MR, OE, Fo, G
MR	5000	1150	28	Fo, G

5.1.2. Das Stabilitätsfeld der Phase $Na_3Mg_5[Si_8O_{21}(OH)](OH)_2$

Da der darstellende Punkt für die Zusammensetzung der Amphibolphase $Na_3Mg_5[Si_8O_{21}(OH)](OH)_2$ mit einem Molverhältnis von $3Na_2O:10MgO:16SiO_2:3H_2O$ in der Projektion auf die H_2O-freie Basis des quaternären Systems innerhalb des für 1 atm gülti-

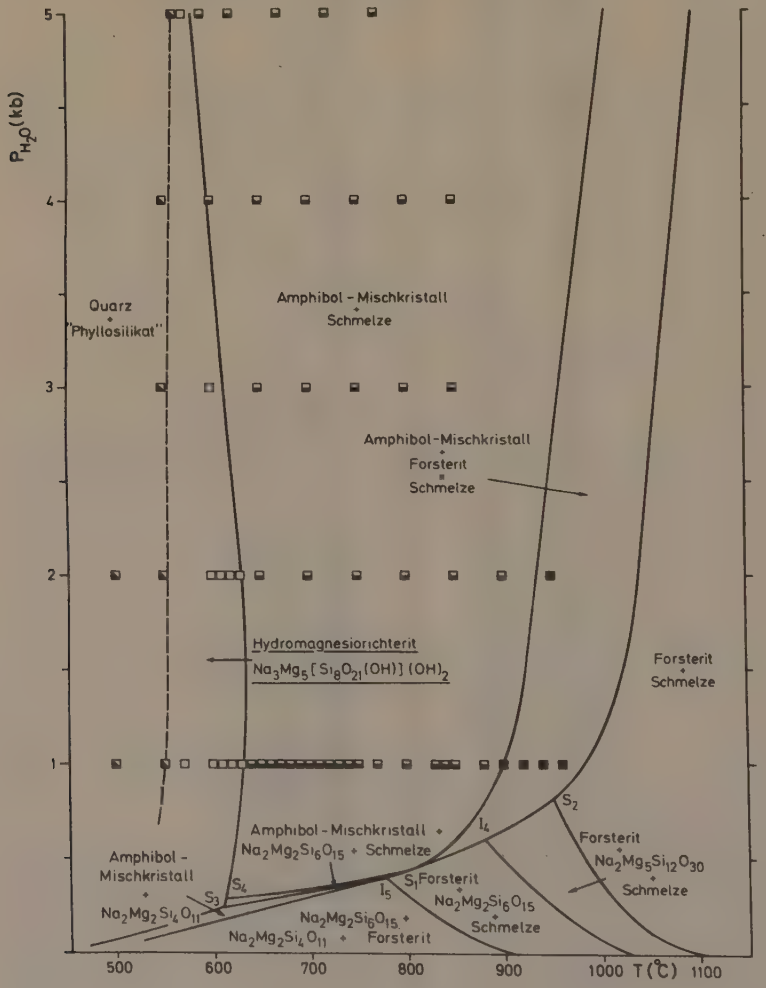

Abb. 13. Das Stabilitätsfeld der Amphibolphase $Na_3Mg_5[Si_8O_{21}(OH)](OH)_2$ für $P_{H_2O} = P_{gesamt}$

gen Kompatibilitätsdreiecks Forsterit-$Na_2Mg_2Si_6O_{15}$-$Na_2Mg_2Si_4O_{11}$ liegt, ergibt sich für die Stabilitätsbeziehungen des Na-reichen Endgliedes der Mischkristallreihe ein recht komplexes Bild (Abb. 13)

Die im wasserfreien System bis zu einer Temperatur von 915°C/1 atm stabile Subsolidusparagenese Forsterit + $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ + $Na_2Mg_2Si_4O_{11}$ bleibt ebenfalls über einen dreieckförmigen PT-Bereich hinweg stabil. Die mit negativer Steigung über 860°C/0.1kb bis zu dem invarianten Punkt I_5 bei 780°C/0.4kb (Abb. 14) verlaufende obere thermische Stabilitätsgrenze dieser kristallinen Paragenese ist identisch mit der Schmelzkurve der Phase $Na_2Mg_2Si_4O_{11}$, die inkongruent zu Forsterit + $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ + Schmelze schmilzt:

$$Na_2Mg_2Si_4O_{11} = \text{Forsterit} + Na_2Mg_2Si_6O_{15} + \text{Schmelze} \qquad (16).$$

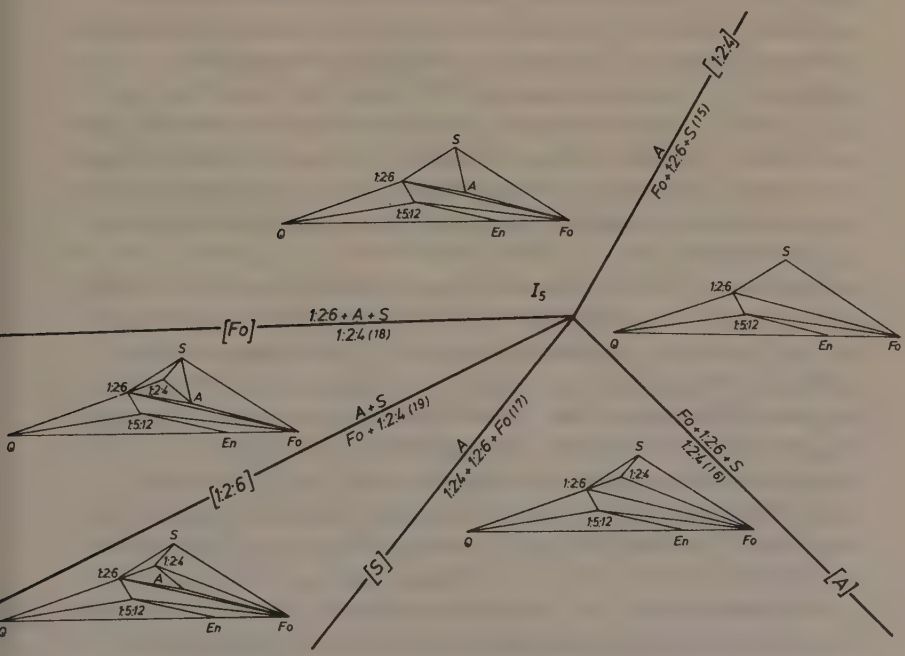

Abb. 14. Schreinemakers-Analyse des invarianten Punktes I_5 bei 780°C/0.4kb. Abkürzungen der koexistierenden Phasen: A = Amphibol-Mischkristall, Fo = Forsterit, 1:2:6 = $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$, 1:2:4 = $Na_2Mg_2Si_4O_{11}$, S = Schmelze.

An ihrer unteren thermischen Stabilitätsgrenze geht die Dreiphasenparagenese als Folge der Reaktion:

$$\text{Amphibol-Mischkristall} = \text{Forsterit} + Na_2Mg_2Si_6O_{15} + Na_2Mg_2Si_4O_{11} + H_2O \qquad (17)$$

bei 700°C/0.3kb und 600°C/0.15kb in eine kristalline Zweiphasenparagenese $Na_2Mg_2Si_4O_{11}$ + Amphibol-Mischkristall über.

Die Liquidusparagenese Forsterit + $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ + Schmelze wird bei steigender Temperatur durch die von 1040°C/ 1 atm bis zu dem invarianten Punkt I_4 verlaufenden Reaktion (13) in die neue Liquidusparagenese Forsterit + $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ + Schmelze überführt. Die metastabile Verlängerung von Reaktion (13) über I_4 hinaus macht sich noch bei 1 kb durch das zusätzliche Auftreten von Forsterit + $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ bis 880°C sowie die ab 900°C zu beobachtenden Phasen Forsterit + $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ innerhalb des Feldes Amphibol-Mischkristall + Schmelze bemerkbar. Bei weiterem Temperaturanstieg verschwindet die Phase $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ aus der Paragenese Forsterit + $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ an einer von 1110°C/ 1 atm über 1050°C/0.1kb bis zu dem singulären Punkt S_2 bei 950°C/0.78 kb verlaufenden Grenzkurve, auf der erstmals Forsterit + koexistierende Schmelze mit der Zusammensetzung des Hydromagnesiorichterits in der Projektion auf die wasserfreie Basis des quaternären Systems kolinear werden.

Mit Ausnahme der daraus resultierenden Paragenese Forsterit + Schmelze gehen alle aus den Kompatibilitätsbeziehungen des Systems Na_2O-MgO-SiO_2 bei 1 atm ableitbaren Paragenesen bei steigendem Wasserdruck sehr schnell in Paragenesen mit Amphibolphasen über, wobei der schon erwähnten kristallinen Zweiphasenparagenese Amphibol-Mischkristall + $Na_2Mg_2Si_4O_{11}$ besondere Bedeutung zukommt, weil diese mit H_2O zu der Amphibolphase $Na_3Mg_5[Si_8O_{21}(OH)](OH)_2$ reagiert. Dieser erste Abschnitt der oberen thermischen Stabilitätsgrenze des Hydromagnesiorichterits verläuft als stark druckabhängige Reaktion über 550°C/0.15kb bis zu dem singulären Punkt S_3 bei 610°C/0.25kb, an dem die fast nur noch temperaturabhängige Schmelzkurve dieses Na-reichsten Amphibols einsetzt. Auf einem ganz kur-

zen Teilstück zwischen S_3 und einem weiteren singulären Punkt S_4 bei 613°C/0.3kb schmilzt der Hydromagnesiorichterit inkongruent zu Amphibol-Mischkristall + $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ + Schmelze - eine Folge des Zerfalls der Phase $Na_2Mg_2Si_4O_{11}$ in diese Liquidusparagenese:

$$Na_2Mg_2Si_4O_{11} + H_2O = \text{Amphibol-Mischkristall} + Na_2Mg_2Si_6O_{15} + \text{Schmelze} \quad (18).$$

Reaktion (18) wird auf der Zusammensetzung des Hydromagnesiorichterits zwischen dem invarianten Punkt I_5 und dem singulären Punkt S_3 sichtbar. Die oberhalb der univarianten Kurve (18) mit Amphibol-Mischkristall + $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ koexistierende Schmelze verändert mit steigendem Druck ihre Zusammensetzung in Richtung auf den SiO_2-Pol des quaternären Systems hin: Sie erreicht eine in der Projektion auf die H_2O-freie Basis des quaternären Systems zwischen $Na_2O.2MgO.4SiO_2$ und $Na_2O.2SiO_2$ liegende Zusammensetzung schon entlang einer die singulären Punkte S_4 und S_1 bei 810°C/0.4kb verbindenden Grenzkurve, so daß $Na_3Mg_5[Si_8O_{21}(OH)](OH)_2$ oberhalb S_4 inkongruent zu einem etwas Na-ärmeren Amphibol-Mischkristall + Schmelze schmilzt. Die anfänglich mit positiver Steigung über 630°C/1kb verlaufende Schmelzkurve weist bei 635°C/1.6kb einen Wendepunkt auf, infolgedessen verschiebt sich mit weiter steigendem Druck die obere thermische Stabilitätsgrenze zu immer niedrigeren Temperaturwerten hin. Bei P_{H_2O} = 5 kb ist der Schmelzpunkt des Hydromagnesiorichterits auf 580°C abgesunken.
Die im Niederdruckbereich an den Paragenesen ohne Amphibolphasen erkennbare stetige Si-Anreicherung der koexistieren-Schmelzen bei Temperaturanstieg unter isobaren Bedingungen ist auch bei höherem Wasserdruck gegeben, da bei 900°C/1kb und 1010°C/5kb die Zweiphasenparagenese Amphibol-Mischkristall + Schmelze als neue Phase Forsterit gewinnt. Die entsprechende Grenzkurve mündet mit sinkendem Druck in den singulären Punkt S_1 bei 810°C/0.4kb. Dieser auf der die invarianten Punkte I_5 und I_4 verbindenden univarianten Kurve (15) liegende Reaktionspunkt verknüpft die Schmelzenfelder Amphibol-Mischkristall + $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ + Schmelze, Amphibol-Mischkristall + Schmelze, Amphibol-Mischkristall + Forsterit + Schmelze und

Forsterit + $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ + Schmelze und repräsentiert die Bedingungen, unter denen als Folge des Zerfalls der Amphibolphase an ihrer oberen thermischen Stabilitätsgrenze ein direkter Übergang von der Paragenese Amphibol-Mischkristall + Schmelze in die Paragenese Forsterit + $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ + Schmelze auf der Zusammensetzung $3Na_2O.10MgO.16SiO_2$ möglich ist. Die obere thermische Stabilitätsgrenze des Magnesiorichterits bedingt in analoger Weise die Lage des singulären Punktes S_2 auf der univarianten Kurve (12), von deren Verlauf zwischen I_4 und I_3 nur das Teilstück zwischen I_4 und S_2 auf der Zusammensetzung des Hydromagnesiorichterits sichtbar wird.

In der Abb. 15 ist die chemische Zusammensetzung der innerhalb des Feldes Amphibol-Mischkristall + Schmelze der Abb.13 auftretenden Amphibolphasen an Hand idealisierter isoplethaler Linien im Abstand von jeweils 20 Mol% $Na_2Mg_6[Si_8O_{22}](OH)_2$-Komponente dargestellt worden, um einen Überblick über die oberen thermischen Stabilitätsgrenzen von Zwischengliedern der Mischkristallreihe zu geben. Für einen Amphibol der Zusammensetzung $Magnesiorichterit_{50}Hydromagnesiorichterit_{50}$ liegt demzufolge die obere thermische Stabilitätsgrenze bei 1kb nur um 50°C und bei 5kb nur um 90°C über der der Phase $Na_3Mg_5[Si_8O_{21}(OH)](OH)_2$. Die für das Na-arme Endglied $Na_2Mg_6[Si_8O_{22}](OH)_2$ bis 5 kb bestehende positive Steigung der Schmelzkurve wird erst von Mischkristallen mit mindestens 75 Mol% $Na_2Mg_6[Si_8O_{22}](OH)_2$-Komponente erreicht. Dadurch wird deutlich, daß die Substitution Na + H = Mg die thermische Stabilität der Magnesiorichteritstruktur drastisch vermindert: Bei vollständiger Substitution erniedrigt sich der Schmelzpunkt bei P_{H_2O} = 1 kb um 360°C und bei P_{H_2O} = 5 kb sogar um 550°C.

Wie schon bei dem Na-armen Endglied der Amphibolreihe so ist auch bei dem Na-reichen Endglied die untere thermische Stabilitätsgrenze problematisch. Ihr Verlauf über 550°C/1kb und 560°C/6kb ist in Abb. 13 gestrichelt eingetragen, da die vermutliche Abbaureaktion:

Hydromagnesiorichterit = Quarz + "Phyllosilikat"

nicht reversibel untersucht wurde. Zudem erscheint nicht gesichert, daß der Amphibol nur in die Zweiphasenparagenese Quarz + "Phyllosilikat" zerfällt, da in einigen Versuchen als dritte Phase Talk auftritt.

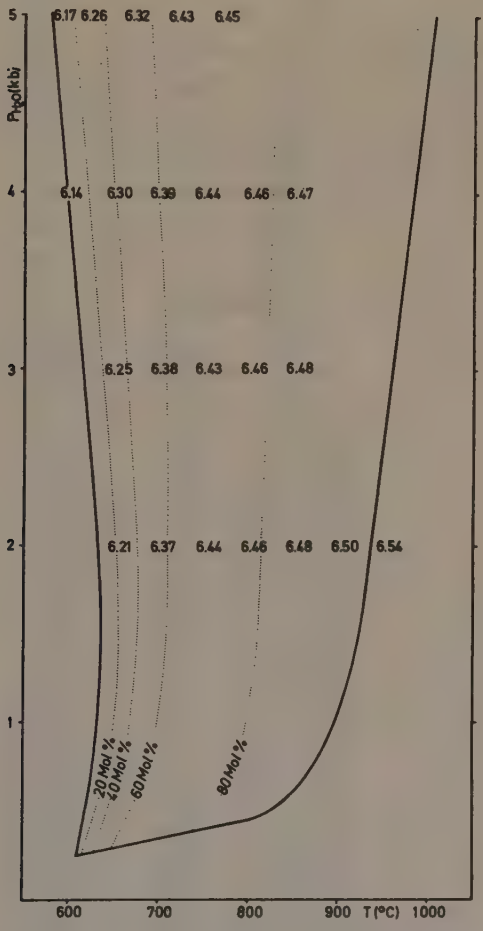

Abb. 15. Idealisierte obere thermische Stabilitätsgrenzen von Zwischengliedern der Amphibol-Mischkristallreihe $Na_2Mg_6[Si_8O_{22}](OH)_2$ - $Na_3Mg_5[Si_8O_{21}(OH)](OH)_2$ mit 20-, 40-, 60- und 80 Mol% $Na_2Mg_6[Si_8O_{22}](OH)_2$-Komponente zwischen 1 - 5 kb $P_{H_2O} = P_{gesamt}$

Die Darstellung beruht auf innerhalb des Zweiphasenfeldes

Fortsetzung Text Abb. 15

Amphibol-Mischkristall + Schmelze auf der Zusammensetzung des Hydromagnesiorichterits (Abb. 13) gemessenen $\Delta 2\theta$ (510-261)-Werten. Die Daten für P_{H_2O} = 1 kb sind in Abb. 16 spezifiziert.

Tabelle 16

Hydrothermal-Versuche auf der Zusammensetzung $3Na_2O.10MgO.16SiO_2$

Abkürzungen:
- HMR = Hydromagnesiorichterit
- A-MK = Amphibol-Mischkristall
- Fo = Forsterit
- 1:2:6 = Phase $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$
- Tc = Talk
- Q = Quarz
- X = "phyllosilikatähnliche" Phase
- G = Glas
- M = Oxid-Mischung

Ausgangsmaterial	P (Bar)	T (°C)	Dauer (h)	kondensierte Phasen (stabile Paragenese unterstrichen)
G	1000	500	437	Q, X
HMR	1000	550	254	HMR, Q, X, Tc
G	1000	550	236	HMR, Q, X, Tc
HMR	1000	560	221	HMR
G	1000	560	183	HMR, Q, X, Tc
HMR	1000	570	260	HMR
M	1000	580	79	HMR
G	1000	590	224	HMR
G	1000	600	317	HMR
HMR	1000	610	284	HMR
HMR	1000	620	373	HMR
HMR	1000	630	56	HMR
HMR	1000	640	49	A-MK, G
HMR	1000	650	70	A-MK, G
HMR	1000	660	43	A-MK, G
M	1000	660	73	A-MK, G
HMR	1000	670	264	A-MK, G
M	1000	680	142	A-MK, G
M	1000	690	289	A-MK, G
M	1000	700	264	A-MK, G
M	1000	710	320	A-MK, G
G	1000	720	98	A-MK, G
G	1000	730	109	A-MK, G
G	1000	740	109	A-MK, G
G	1000	750	109	A-MK, G

Fortsetzung Tabelle 16

Ausgangsmaterial	P (Bar)	T (°C)	Dauer (h)	kondensierte Phasen (stabile Paragenese unterstrichen)
M	1000	760	46	A-MK, G
HMR	1000	770	23	A-MK, G
HMR	1000	790	39	A-MK, G
G	1000	800	20	A-MK, G
G	1000	830	16	A-MK, G, Fo, 1:2:6
M	1000	840	14	A-MK, G, Fo, 1:2:6
G	1000	850	21	A-MK, G, Fo, 1:2:6
G	1000	860	27	A-MK, G, Fo, 1:2:6
HMR	1000	880	18	A-MK, G, Fo, 1:2:6
HMR	1000	900	19	Fo, A-MK, G, 1:5:12
HMR	1000	910	19	Fo, A-MK, G, 1:5:12
HMR	1000	920	20	Fo, A-MK, G, 1:5:12
HMR	1000	940	20	Fo, A-MK, G
HMR	1000	960	23	Fo, A-MK, G
HMR	1000	1000	46	Fo, G
HMR	1000	1030	43	Fo, G
HMR	2000	500	433	Q, X, Tc
HMR	2000	550	596	Q, X, Tc
HMR	2000	600	117	HMR
M	2000	600	143	HMR
G	2000	610	256	HMR
G	2000	620	173	HMR
HMR	2000	630	184	HMR
HMR	2000	640	96	A-MK, G
HMR	2000	650	49	A-MK, G
G	2000	650	503	A-MK, G
G	2000	700	110	A-MK, G
G	2000	750	74	A-MK, G
G	2000	800	74	A-MK, G
G	2000	850	67	A-MK, G
G	2000	900	21	A-MK, G
HMR	2000	950	20	Fo, A-MK, G
HMR	3000	550	932	Q, X
HMR	3000	600	184	HMR
G	3000	650	173	A-MK, G
G	3000	700	221	A-MK, G
HMR	3000	750	263	A-MK, G
HMR	3000	800	372	A-MK, G
HMR	3000	850	97	A-MK, G
HMR	4000	550	472	Q, X, Tc
G	4000	600	363	A-MK, G
G	4000	650	270	A-MK, G
G	4000	700	321	A-MK, G
G	4000	750	107	A-MK, G
G	4000	800	68	A-MK, G
HMR	4000	850	39	A-MK, G
HMR	5000	560	932	Q, X, HMR
HMR	5000	570	173	HMR, Q, X
HMR	5000	590	221	A-MK, G
HMR	5000	620	143	A-MK, G
HMR	5000	670	182	A-MK, G
HMR	5000	720	212	A-MK, G
HMR	5000	770	189	A-MK, G

5.1.3. Der pseudobinäre TX-Schnitt $Na_2O.6MgO.8SiO_2$ - $3Na_2O.10MgO.16SiO_2$ bei P_{H_2O} = 1 kb

Der Tx-Schnitt $Na_2O.6MgO.8SiO_2$ - 3 $Na_2O.10MgO.16SiO_2$ erfaßt die gesamte Variationsbreite der chemischen Zusammensetzung der Mischkristallreihe $Na_2Mg_6[Si_8O_{22}](OH)_2$ - $Na_3Mg_5[Si_8O_{21}(OH)](OH)_2$. Die für den Temperaturbereich 500 - 950°C bei P_{H_2O} = 1 kb innerhalb dieses Schnittes gültigen Phasenbeziehungen wurden im Abstand von jeweils 20 Mol% unter Verwendungen von Oxid-Mischungen und synthetischem Amphibol als Ausgangsmaterial auskartiert. Abb 16 zeigt die Ergebnisse: Im linken Teil die Versuchsdaten und

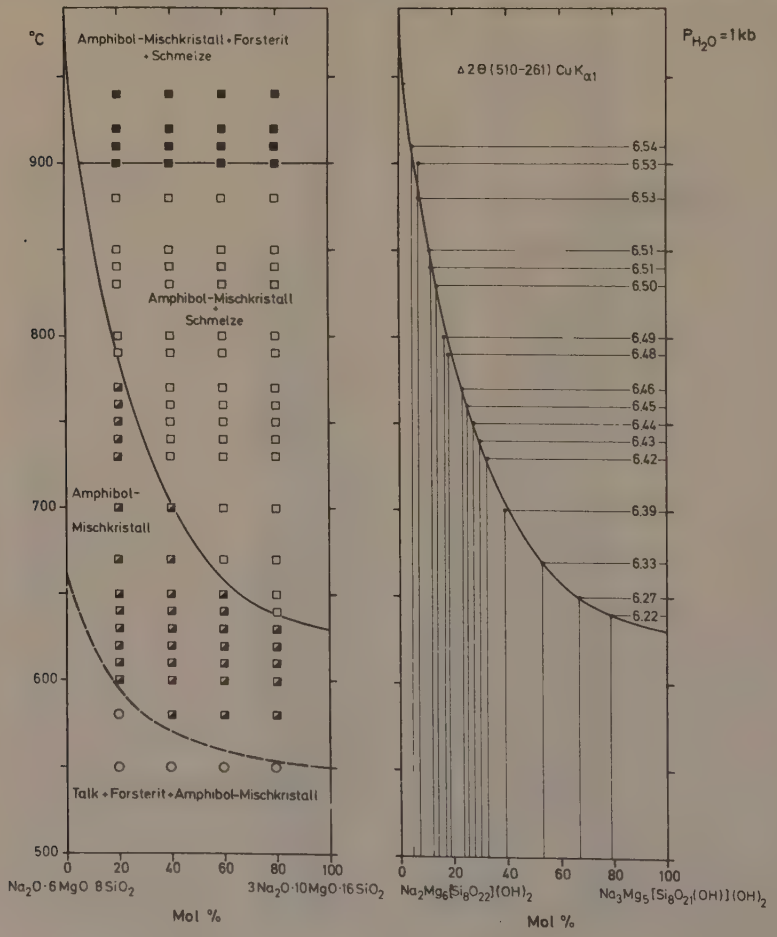

Abb. 16. Der pseudobinäre TX-Schnitt $Na_2O.6MgO.8SiO_2$-

im rechten Teil $\Delta 2\theta$ (510-261)-Werte, mit deren Hilfe die Schmelzkurve der Mischkristallreihe bestimmt worden ist (Regressionskurve der Abb. 5).

Die röntgenographische Bestimmung der mit Schmelze koexistierenden Amphibolphasen mit Hilfe dieser Methode wird durch die in analoger Weise wie schon auf der Zusammensetzung $3Na_2O.10MgO.16SiO_2$ auftretenden metastabilen Phasen $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$, $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ und Forsterit (vergl. Tabellen 17 - 20) beeinträchtigt, da sich Koinzidenzen zwischen dem 261-Reflex der Amphibole und dem 371-Reflex der Phase $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ bzw. dem 313-Reflex der Phase $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ ergeben. Weiterhin liegen der 150- und der 211-Reflex des Forsterits in unmittelbarer Nähe der kritischen Amphibolreflexe. Aus diesem Grunde ist auch die Bestimmung der Amphibolzusammensetzung auf diesem Wege ab 900°C zu höheren Temperaturen hin nicht mehr mit hinreichender Genauigkeit gewährleistet, da von dieser Temperatur ab Forsterit als stabile Phase in immer größeren Mengen erscheint.
Innerhalb der Amphibol-Mischkristallreihe ergibt sich im Zuge der Substitution Mg = Na + H eine deutliche Erhöhung der Solidustemperatur. Die geringste thermische Stabilität weisen - wie schon an Hand der Abb. 15 diskutiert - die Na-reichen Amphibole auf: Aus einem Substitutionsgrad von 25 % resultiert bei der Phase $Na_{2.75}Mg_{5.25}[Si_8O_{21.25}(OH)_{0.75}](OH)_2$ lediglich ein Ansteigen des Schmelzpunktes von 630°C auf 645°C. Bei einem Substitutionsgrad von 50 % erhöht sich der Schmelzpunkt auf 680°C; erst für Na-ärmere Amphibolphasen verschiebt sich dann die obere thermische Stabilitätsgrenze immer deutlicher zu höheren Temperaturwerten und erreicht schließlich 990°C bei der Phase $Na_2Mg_6[Si_8O_{22}](OH)_2$.
An das sich dadurch ständig erweiternde Zweiphasenfeld Amphibol-Mischkristall + Schmelze schließt sich mit isothermer Untergrenze ab 900°C das schon erwähnte Dreiphasenfeld Forsterit + Amphibol-Mischkristall + Schmelze an. Als Na-reichster Amphibol ist bei 900°C/1kb eine Phase der Zusammensetzung $Magnesiorichterit_{92}Hydromagnesiorichterit_8$ zur Koexistenz mit einer Schmelze befähigt.

Alle Zwischenglieder der Mischkristallreihe werden an ihrer unteren thermischen Stabilitätsgrenze in die Paragenese Forsterit + Talk + Amphibol-Mischkristall abgebaut. Da auch für

diese Zusammensetzungen Gleichgewicht nicht nachgewiesen worden ist, ist auch in diesem Falle die entsprechende Stabilitätsgrenze nur gestrichelt eingetragen.

Tabelle 17

Hydrothermal-Versuche auf der Zusammensetzung HMR20/MR80 (Amphibol-Mischkristall mit 20 Mol% $Na_3Mg_5[Si_8O_{21}(OH)](OH)_2$-Komponente und 80 Mol% $Na_2Mg_6[Si_8O_{22}](OH)_2$-Komponente)

Abkürzungen:
- HMR = Hydromagnesiorichterit
- MR = Magnesiorichterit
- A-MK = Amphibol-Mischkristall
- Fo = Forsterit
- Tc = Talk
- X = "phyllosilikatähnliche" Phase
- Q = Quarz
- 1:2:6 = Phase $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$
- 1:5:12 = Phase $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$
- G = Glas
- M = Oxid-Mischung

Ausgangsmaterial	P (Bar)	T (°C)	Dauer (h)	kondensierte Phasen (stabile Paragenese unterstrichen)
A-MK	1000	520	364	Q, X, Tc
A-MK	1000	550	421	Tc, Fo, A-MK
M	1000	580	260	Tc, Fo, A-MK
M	1000	600	317	A-MK, Tc, X
M	1000	610	284	A-MK
M	1000	620	373	A-MK
A-MK	1000	630	56	A-MK
A-MK	1000	640	49	A-MK
A-MK	1000	650	70	A-MK, X
M	1000	670	264	A-MK
M	1000	700	261	A-MK, X
A-MK	1000	730	109	A-MK
M	1000	740	109	A-MK, X
A-MK	1000	750	70	A-MK
A-MK	1000	760	52	A-MK, Fo, 1:2:6
A-MK	1000	770	23	A-MK, 1:2:6
A-MK	1000	790	39	A-MK, G
A-MK	1000	800	20	A-MK, G, Fo, 1:2:6
M	1000	830	16	A-MK, G, 1:2:6, X
A-MK	1000	840	14	A-MK, G, Fo, 1:2:6
A-MK	1000	850	21	A-MK, G, 1:2:6
A-MK	1000	880	18	A-MK, G, Fo
A-MK	1000	900	19	A-MK, Fo, G
A-MK	1000	910	19	A-MK, Fo, G
A-MK	1000	930	20	A-MK, Fo, G, 1:5:12
A-MK	1000	950	14	A-MK, Fo, G

Tabelle 18

Hydrothermal-Versuche auf der Zusammensetzung HMR40/MR60 (Amphibol-Mischkristall mit 40 Mol% $Na_3Mg_5[Si_8O_{21}(OH)](OH)_2$-Komponente und 60 Mol% $Na_2Mg_6[Si_8O_{22}](OH)_2$-Komponente)

Abkürzungen:

HMR	= Hydromagnesiorichterit
MR	= Magnesiorichterit
A-MK	= Amphibol-Mischkristall
Fo	= Forsterit
Tc	= Talk
X	= "phyllosilikatähnliche" Phase
Q	= Quarz
1:2:6	= Phase $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$
1:5:12	= Phase $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$
G	= Glas
M	= Oxid-Mischung

Ausgangsmaterial	P (Bar)	T (°C)	Dauer (h)	kondensierte Phasen (stabile Paragenese unterstrichen)
A-MK	1000	520	364	Tc, Q, X
A-MK	1000	550	421	Tc, Fo, A-MK
M	1000	580	260	A-MK, X
M	1000	600	317	A-MK, X
M	1000	610	284	A-MK
M	1000	620	373	A-MK
A-MK	1000	630	56	A-MK
A-MK	1000	640	49	A-MK
A-MK	1000	650	70	A-MK
M	1000	670	264	A-MK
M	1000	700	264	A-MK, X
A-MK	1000	730	109	A-MK, G
M	1000	740	109	A-MK, G
A-MK	1000	750	70	A-MK, G
A-MK	1000	760	52	A-MK, G
A-MK	1000	770	23	A-MK, G
A-MK	1000	790	39	A-MK, G
A-MK	1000	800	20	A-MK, G
M	1000	830	16	A-MK, G
A-MK	1000	840	14	A-MK, G
A-MK	1000	850	21	A-MK, G, 1:2:6
A-MK	1000	880	18	A-MK, G, Fo, 1:2:6
A-MK	1000	900	19	A-MK, Fo, G, 1:2:6
A-MK	1000	910	19	A-MK, Fo, G, 1:5:12
A-MK	1000	930	20	A-MK, Fo, G
A-MK	1000	950	14	A-MK, Fo, G

Tabelle 19

Hydrothermal-Versuche auf der Zusammensetzung HMR60/MR40 (Amphibol-Mischkristall mit 60 Mol% $Na_3Mg_5[Si_8O_{21}(OH)](OH)_2$-Komponente und 40 Mol% $Na_2Mg_6[Si_8O_{22}](OH)_2$-Komponente

Abkürzungen:

HMR	= Hydromagnesiorichterit
MR	= Magnesiorichterit
A-MK	= Amphibol-Mischkristall
Fo	= Forsterit
Tc	= Talk
X	= "phyllosilikatähnliche" Phase
Q	= Quarz
1:2:6	= Phase $Na_2Mg_6Si_6O_{15}$
1:5:12	= Phase $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$
G	= Glas
M	= Oxid-Mischung

Ausgangsmaterial	P (Bar)	T (°C)	Dauer (h)	kondensierte Phasen (stabile Paragenese unterstrichen)
A-MK	1000	520	364	Tc, Q, X
A-MK	1000	550	421	Tc, Fo, A-MK
M	1000	580	260	A-MK, X
M	1000	600	317	A-MK
M	1000	610	284	A-MK
M	1000	620	373	A-MK
A-MK	1000	630	56	A-MK
A-MK	1000	640	49	A-MK
A-MK	1000	650	70	A-MK
M	1000	670	264	A-MK, G
M	1000	700	264	A-MK, G
A-MK	1000	730	109	A-MK, G
M	1000	740	109	A-MK, G
A-MK	1000	750	70	A-MK, G
A-MK	1000	760	52	A-MK, G
A-MK	1000	770	23	A-MK, G
A-MK	1000	790	39	A-MK, G
A-MK	1000	800	20	A-MK, G
M	1000	830	16	A-MK, G
A-MK	1000	840	14	A-MK, G
A-MK	1000	850	21	A-MK, G, 1:2:6
A-MK	1000	880	18	A-MK, G, Fo, 1:2:6
A-MK	1000	900	19	A-MK, Fo, G, 1:2:6
A-MK	1000	910	19	A-MK, Fo, G, 1:5:12
A-MK	1000	930	20	A-MK, Fo, G
A-MK	1000	950	14	A-MK, Fo, G

Tabelle 20

Hydrothermal-Versuche auf der Zusammensetzung HMR80/MR20 (Amphibol-Mischkristall mit 80 Mol% $Na_3Mg_5[Si_8O_{21}(OH)](OH)_2$-Komponente und 20 Mol% $Na_2Mg_6[Si_8O_{22}](OH)_2$-Komponente)

Abkürzungen:

HMR	= Hydromagnesiorichterit
MR	= Magnesiorichterit
A-MK	= Amphibol-Mischkristall
Fo	= Forsterit
Tc	= Talk
X	= "phyllosilikatähnliche" Phase
Q	= Quarz
1:2:6	= Phase $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$
1:5:12	= Phase $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$
G	= Glas
M	= Oxid-Mischung

Ausgangsmaterial	P (Bar)	T (°C)	Dauer (h)	kondensierte Phasen (stabile Paragenese unterstrichen)
A-MK	1000	520	364	Tc, Q, X
A-MK	1000	550	421	Tc, Fo, A-MK
M	1000	580	260	A-MK, X
M	1000	600	317	A-MK, X
M	1000	610	284	A-MK
M	1000	620	373	A-MK
A-MK	1000	630	56	A-MK
A-MK	1000	640	49	A-MK, G
A-MK	1000	650	70	A-MK, G
M	1000	670	264	A-MK, G
M	1000	700	264	A-MK, G
A-MK	1000	730	109	A-MK, G
M	1000	740	109	A-MK, G
A-MK	1000	750	70	A-MK, G
A-MK	1000	760	52	A-MK, G
A-MK	1000	770	23	A-MK, G
A-MK	1000	790	39	A-MK, G
A-MK	1000	800	20	A-MK, G
M	1000	830	16	A-MK, G
A-MK	1000	840	14	A-MK, G
A-MK	1000	850	21	A-MK, G, 1:2:6
A-MK	1000	880	18	A-MK, G, Fo, 1:2:6
A-MK	1000	900	19	A-MK, Fo, G, 1:2:6
A-MK	1000	910	19	A-MK, Fo, G, 1:5:12
A-MK	1000	930	20	A-MK, Fo, G
A-MK	1000	950	14	A-MK, Fo, G

5.2. Die Stabilitätsbeziehungen der wasserfreien Na-Mg-Silikate

Da alle im Rahmen dieser Arbeit untersuchten ternären Phasen des Systems Na_2O-MgO-SiO_2 hinsichtlich ihrer Stabilitätsbeziehungen gemeinsame typische Merkmale erkennen lassen, werden diese wegen ihrer grundsätzlichen Bedeutung in allgemeiner Form der Besprechung der einzelnen Stabilitätsfelder vorangestellt:
Der Stabilitätsbereich dieser wasserfreien Na-Mg-Silikate wird von einer druckabhängigen oberen thermischen Stabilitätsgrenze mit negativer Steigung und einer meist wesentlich stärker vom Wasserdruck abhängigen unter thermischen Stabilitätsgrenze mit positiver Steigung bestimmt, die sich beide in einem invarianten Punkt schneiden, so daß sich ein etwa dreieckförmiger PT-Bereich als Stabilitätsfeld der Phasen ergibt (Abb. 17, 20, 22, 24, 26, 27). Die obere thermische Stabilitätsgrenze ist immer identisch mit einer Schmelzkurve, die ein Absinken des Schmelzpunktes der wasserfreien Phasen mit steigendem P_{H_2O} dokumentiert. Demgegenüber ist die untere thermische Stabilitätsgrenze bei der Mehrzahl der Na-Mg-Silikate komplexer: Sie differenziert sich in eine bei niedrigerem Druck verlaufende Abbaukurve, an der entlang die Phase in eine Subsolidusparagenese zerfällt, und in eine daran zu höherem Druck hin anschließende zweite Schmelzkurve, an der die Phase zu einer Liquidusparagenese reagiert. Charakteristischerweise ist an dieser Liquidusparagenese immer eine Amphibolphase beteiligt.

Dieser seltene Fall eines Auftretens einer Liquidusparagenese auf der Tieftemperaturseite einer univarianten Reaktion deutet darauf hin, daß Molvolumen und molare Entropie der Paragenese mit Schmelze kleiner sind als die der kristallinen Na-Mg-Silikate. Der analoge Fall eines positiven Verlaufs einer Schmelzkurve einer wasserfreien Phase ist beim Anorthit verwirklicht (Boettcher 1970), der bei $P_{H_2O} = P_{gesamt}$ im Druckbereich 12.5 - 14.5 kb bei sinkenden Temperaturen zwischen 750°C und 880°C inkongruent zu Zoisit + Disthen + Schmelze schmilzt.

5.2.1. Das Stabilitätsfeld der Phase $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$

Die Phase $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ reagiert bei 1250°C/1 atm zu Protoenstatit + Tridymit + Schmelze (Abb. 17):

$Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ = Protoenstatit + Tridymit + Schmelze . (5).

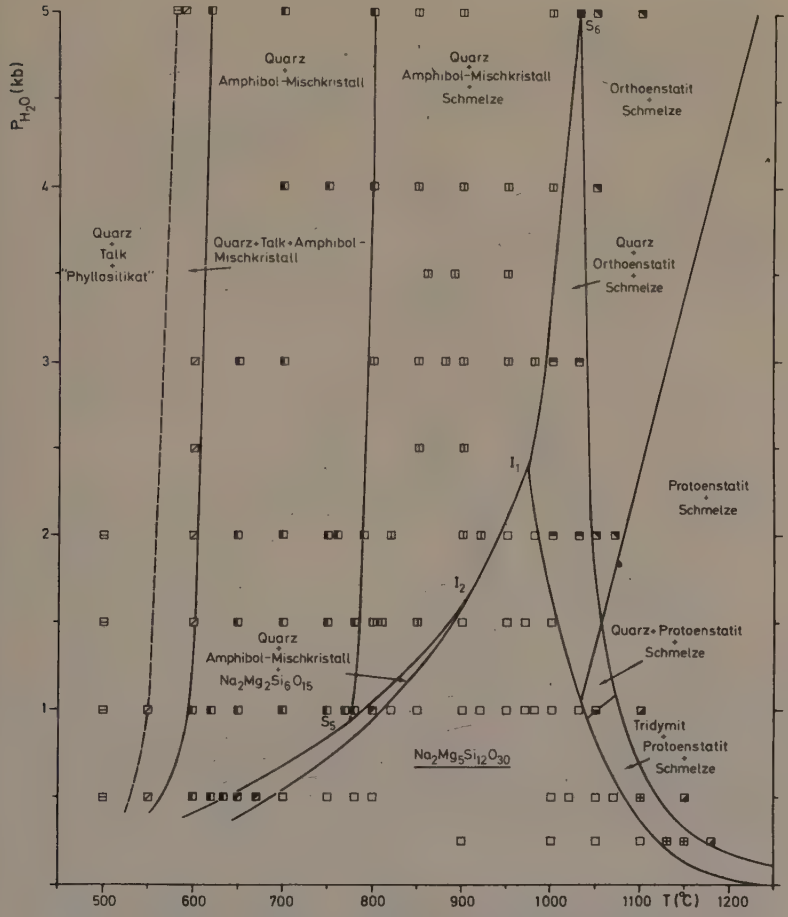

Abb. 17. Das Stabilitätsfeld der Phase $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ für $P_{H_2O} = P_{gesamt}$.

Die univariante Reaktion (5) setzt sich mit steigendem Wasserdruck als anfänglich sehr stark vom Druck abhängiges Gleichge-

wicht über 1180°C/0.1kb, 1035°C/1kb und 985°C/2kb bis zu dem invarianten Punkt I_1 bei 970°C/2.4kb (Abb. 18) fort.

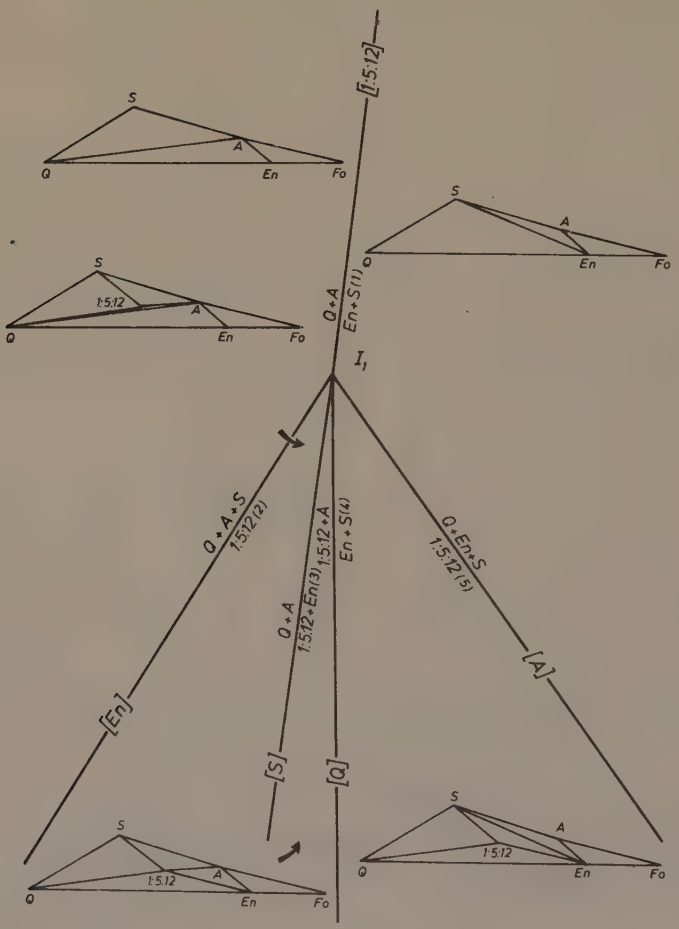

Abb. 18. Schreinemakers-Analyse des invarianten Punktes I_1 bei 970°C/2.4kb. Abkürzungen der koexistierenden Phasen: A = Magnesiorichterit, Q = Quarz, En = Enstatit, 1:5:12 = $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$, S = Schmelze

Da sie die Umwandlungskurven Quarz/Tridymit und Orthoenstatit/Protoenstatit schneidet, befinden sich sukzessive Tridymit + Protoenstatit, Quarz + Protoenstatit und schließlich Quarz + Orthoenstatit im Gleichgewicht mit einer Schmelze, die bei Temperaturanstieg unter isobaren Bedingungen sehr schnell Si-reicher wird: Bei 1440°C/1atm, 1250°C/0.1kb und 1075°C/1kb verschwinden die SiO_2-Phasen aus der Liquidusparagenese, da unter diesen Bedingungen die Konode Enstatit - Schmelze die Zusammensetzung der Phase $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ erreicht. Die bei niedrigem Druck sehr deutlich hervortretende Abhängigkeit der Zusammensetzung der koexistierenden Schmelzen von P_{H_2O} tritt oberhalb 1 kb merklich zurück.
Die untere thermische Stabilitätsgrenze gliedert sich in zwei univariante Reaktionen mit positiver Steigung, die sich in dem invarianten Punkt I_2 bei 910°C/1.75kb (Abb. 19) treffen. Zwischen I_1 und I_2 wird $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ in die Liquidusparagenese Quarz + Amphibol-Mischkristall + Schmelze abgebaut:

$$Na_2Mg_5Si_{12}O_{30} + H_2O = \text{Quarz} + \text{Amphibol-Mischkristall} + \text{Schmelze} \quad (2).$$

Unterhalb des invarianten Punktes I_2 reagiert dagegen die Phase zu der Solidusparagenese Quarz + Amphibol-Mischkristall + $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$:

$$Na_2Mg_5Si_{12}O_{30} + H_2O = \text{Quarz} + \text{Amphibol-Mischkristall} + Na_2Mg_2Si_6O_{15} \quad (7).$$

Die Amphibolphasen der durch die Reaktionen (2) und (7) erzeugten Abbauparagenesen werden mit sinkender Temperatur unter isobaren Bedingungen zunehmend Na-reicher. Auf den von dem singulären Punkt S_5 bei 775°C/0.95kb ausgehenden beiden Grenzkurven wird schließlich der Amphibol.
$Na_{2.286}Mg_{5.714}[Si_8O_{21.714}(OH)_{0.286}](OH)_2$ stabil, dessen Na/Mg-Verhältnis dem der Phase $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ entspricht.

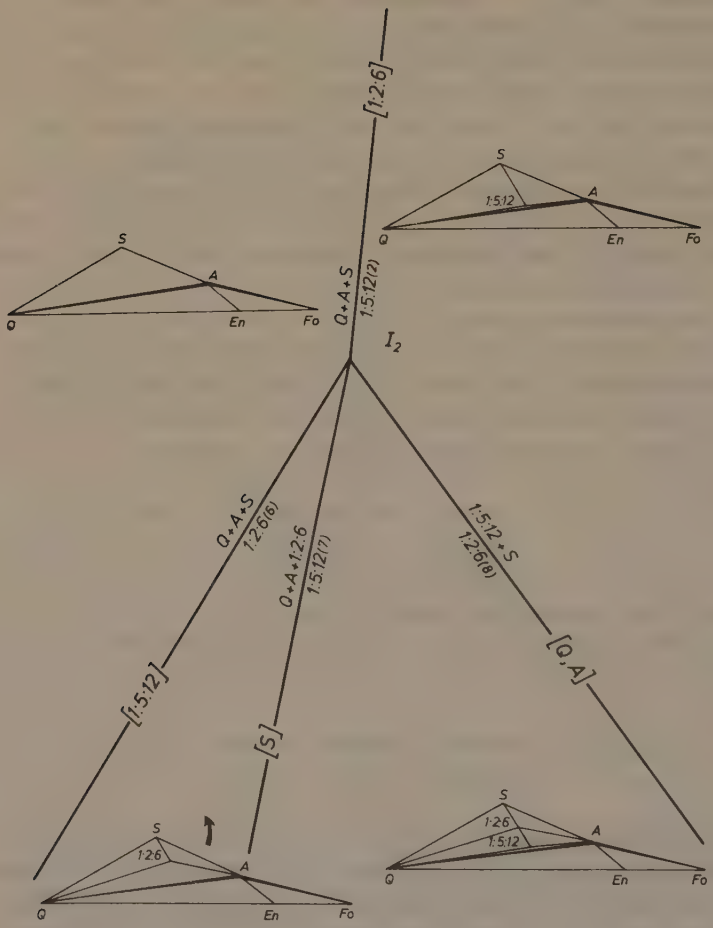

Abb. 19. Schreinemakers-Analyse des invarianten Punktes I_2 bei 910°C/1.75kb. Abkürzungen der koexistierenden Phasen: A = Amphibol-Mischkristall, Q = Quarz, 1:5:12 = $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ 1:2:6 = $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$, S = Schmelze.

Innerhalb der durch die univarianten Kurven (5), (2) und (7) definierten Stabilitätsbereiches kristallisiert $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ selbst bei der Verwendung von kristallinem einphasigem Ausgangsmaterial niemals allein. Es treten immer zusätzliche kristalline Phasen (und gelegentlich auch Glas) auf, die im Druckbereich 0.25 - 0.5 kb zwischen 5 - 15 % des Bodenkörpers der Probe ausmachen können, mit steigendem Wasserdruck aber erheblich an Menge zunehmen und bei 2 kb Maximalwerte von 40 % erreichen. Diese zusätzlichen Phasen lassen sich verschiedenen Paragenesen zuordnen, die ihre Entstehung unterschiedlichen Ursachen verdanken: In dem PT-Bereich unterhalb der thermischen Stabilitätsgrenze der Phase $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ treten bis zu den Maximaltemperaturen 800°C/0.5kb, 950°C/1kb und 950°C/1.5kb als weitere Phasen Quarz + Amphibol-Mischkristall auf. Ohne weitere Kenntnis der Phasenbeziehungen des Systems Na_2O-Mg-O-SiO_2-H_2O könnten diese beiden Phasen als Abbauparagenese Quarz + Amphibol-Mischkristall mißdeutet werden - in Wirklichkeit gehören sie zu der stabilen Paragenese $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ + Quarz + Amphibol-Mischkristall, die auf der Tieftemperaturseite der univarianten Reaktion:

$$5\ SiO_2 + Na_2Mg_6\ Si_8O_{22}\ (OH)_2 = Na_2Mg_5Si_{12}O_{30} + MgSiO_3 + H_2O \qquad (3)$$

entsteht. Reaktion (3) verläuft über 950°C/1kb und 960°C/1.5kb bis zu dem invarianten Punkt I_4 bei 970°C/2.4kb, der das Stabilitätsfeld der Phase $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ zu höherem Druck hin abgrenzt. Entsprechend lassen sich die ab 970°C/1kb sowie bei niedrigerem Druck unterhalb der oberen thermischen Stabilitätsgrenze feststellbaren SiO_2- und $MgSiO_3$-Phasen als Bestandteile der Paragenese Quarz bzw. Tridymit + Enstatit + $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ deuten, die auf der Hochtemperaturseite der univarianten Kurve (3) stabil wird (und die auch noch bei 1 atm als Solidusparagenese auftritt). Die theoretisch nicht auf der Zusammensetzung $Na_2O.5MgO.12SiO_2$ sichtbare Reaktion (3) läßt sich somit infolge der inkongruenten Löslichkeit der Phase $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ auf deren Zusammensetzung beobachten.

Demgegenüber kann aus dem zusätzlichen Auftreten von Enstatit, Quarz und Glas ab 950°C/1.5 kb und 980°C/2kb geschlossen werden, daß es sich hierbei um metastabile Produkte der oberhalb I_1 stabilen Reaktion:

Quarz + Magnesiorichterit = Enstatit + Schmelze + H_2O (1)

handelt, die bis zu dem singulären Punkt S_6 bei 1030°C/5kb verläuft und deren metastabiler Ast die 1.5kb-Isobare etwa bei 940°C schneidet, da Reaktion (1) auf ihrer Hochtemperaturseite die Paragenese Quarz + Enstatit + Schmelze entstehen läßt.

Das Stabilitätsfeld der Phase $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ zeigt von seiner dreieckförmigen Konfiguration her Ähnlichkeit mit dem des K-Analogen $K_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ (Seifert und Schreyer 1969) und bestätigt einen schon von diesen beiden Autoren vermuteten Unterschied im Stabilitätsverhalten beider Phasen: $K_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ ist unter Hydrothermalbedingungen wesentlich stabiler, da sich das Stabilitätsfeld dieser synthetischen Phase erst an einem invarianten Punkt bei 820°C/6.5kb schließt. $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ ist zwar bis 2.4 kb die thermisch stabilere Phase (ihr Schmelzpunkt liegt entsprechend dem schon bei 1 atm höherem Temperaturwert durchschnittlich 80°C über der oberen thermischen Stabilitätsgrenze von $K_2Mg_5Si_{12}O_{30}$), dafür ist aber bei der K-Phase die untere thermische Stabilitätsgrenze zu weiaus niedrigeren Temperaturen hin verschoben: Bei 1 kb liegt sie 210°C unter der von $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$. Dieser Gegensatz resultiert offensichtlich aus den durch die unterschiedlichen Ionenradien der beteiligten Alkaliatome verursachten Packungsdichten: Die durch das vergleichsweise kleinere Na^+ bewirkte lockere Packung kann einerseits mehr thermische Energie durch erhöhte Schwingung aufnehmen, ehe das Kristallgitter auseinanderbricht, kollabiert aber andererseits auch mit steigendem Druck viel eher als die dichtere Packung der Phase $K_2Mg_5Si_{12}O_{30}$.

Tabelle 21

Hydrothermal-Versuche auf der Zusammensetzung $Na_2O.5MgO.12SiO_2$

Abkürzungen:

Q	= Quarz
T	= Tridymit
C	= Cristobalit
OE	= Orthoenstatit
CE	= Klinoenstatit
Tc	= Talk
1:5:12	= Phase $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$
1:2:6	= Phase $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$
MR	= Magnesiorichterit
HMR	= Hydromagnesiorichterit
A-MK	= Amphibol-Mischkristall
X	= "phyllosilikatähnliche" Phase
G	= Glas
M	= Oxid-Mischung
KT 900 - 1200	= Phase $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ bei 900, 1000, 1100, 1200°C/1atm aus Glas $Na_2O.5MgO.12SiO_2$ trocken auskristallisiert.

Ausgangsmaterial	P (Bar)	T (°C)	Dauer (h)	Kondensierte Phasen (stabile Paragenese unterstrichen)
KT 1200	250	550	263	Q, A-MK, 1:2:6, Tc, X
KT 900	250	900	72	1:5:12, Q, OE
KT 1200	250	900	72	1:5:12, Q, OE
Q, A-MK, KT 1200	250	900	72	1:5:12, Q, OE
KT 1200	250	1000	21	1:5:12, T, CE
Q, A-MK, KT 1200	250	1000	21	1:5:12, T, CE
KT 2000	250	1050	24	1:5:12, T, CE
G	250	1050	24	1:5:12, T, C, CE
Q, A-MK, KT 1200	250	1050	24	1:5:12, T, CE
KT 1200	250	1100	26	1:5:12, T, C, CE, G
KT 1000	250	1100	26	1:5:12, T, C, CE, G
G	250	1100	26	1:5:12, T, C, CE, G
KT 900	250	1130	20	1:5:12, T, C, CE, G
Q, A-MK, KT 1200	250	1130	20	1:5:12, T, C, CE, G
KT 1200	250	1150	23	1:5:12, T, C, CE, G
KT 1000	250	1150	23	1:5:12, T, C, CE, G
Q, A-MK, KT 1200	250	1150	23	1:5:12, T, C, CE, G
KT 1200	250	1180	26	CE, G
G	250	1180	26	OE, G, C
KT 1200	500	500	492	Q, TC, X, 1:2:6, 1:5:12
Q, A-MK, KT 1200	500	500	492	Q, Tc, X, 1:2:6
KT 1200	500	550	282	Q, Tc, A-MK, X, 1:2:6
Q, A-MK, KT 1200	500	550	282	Q, Tc, A-MK, X, 1:2:6

Fortsetzung Tabelle 21

Ausgangsmaterial	P (Bar)	T (°C)	Dauer (h)	kondensierte Phasen (stabile Paragenese unterstrichen)
KT 1200	500	570	196	Q, A-MK, Tc, X, 1:2:6
Q, A-MK, KT 1200	500	570	196	Q, A-MK, Tc, X, 1:2:6
KT 1200	500	590	196	Q, A-MK, Tc, X, 1:2:6
Q, A-MK, KT 1200	500	590	196	Q, A-MK, Tc, X, 1:2:6
KT 1200	500	600	312	Q, A-MK, Tc, X, 1:2:6
KT 1200	500	620	216	Q, A-MK, Tc, X, 1:2:6
Q, A-MK, KT 1200	500	620	216	Q, A-MK, Tc, X, 1:2:6
KT 1200	500	635	196	Q, A-MK, Tc, X, 1:2:6
Q, A-MK, KT 1200	500	635	196	Q, A-MK, Tc, X, 1:2:6
KT 1200	500	650	216	Q, A-MK, 1:2:6, Tc, X
Q, A-MK, KT 1200	500	750	216	Q, A-MK, 1:2:6, Tc, X
KT 1200	500	670	196	Q, A-MK, 1:2:6, Tc, 1:5:12
KT 1200	500	700	232	1:5:12, Q, A-MK, Tc, 1:2:6
Q, A-MK, KT 1200	500	700	232	1:5:12, Q, A-MK, Tc, 1:2:6
KT 1000	500	700	1178	1:5:12, Q, A-MK, Tc, 1:2:6
Q, A-MK, KT 1200	500	700	1178	1:5:12, Q, A-MK, Tc, 1:2:6
KT 1000	500	720	212	1:5:12, Q, A-MK
Q, A-MK, KT 1200	500	720	212	1:5:12, Q, A-MK
KT 1200	500	750	174	1:5:12, Q, A-MK, X
Q, A-MK, KT 1200	500	750	174	1:5:12, Q, A-MK, X
KT 1200	500	780	174	1:5:12, Q, A-MK
Q, A-MK, KT 1200	500	780	174	1:5:12, Q, A-MK
KT 1200	500	800	168	1:5:12, Q, A-MK
Q, A-MK, KT 1200	500	800	168	1:5:12, Q, A-MK
KT 1200	500	1000	49	1:5:12, T
KT 1100	500	1000	49	1:5:12, T
Q, A-MK, KT 1200	500	1000	49	1:5:12, T, OE
KT 1200	500	1020	43	1:5:12, T, CE
Q, A-MK, KT 1200	500	1020	43	1:5:12, T, C, CE
G	500	1020	43	1:5:12, C, CE
KT 1200	500	1050	28	1:5:12, T, CE
KT 1000	500	1050	28	1:5:12, T, CE
KT 1200	500	1070	27	1:5:12, T, C, CE, G
Q, A-MK, KT 1200	500	1070	27	1:5:12, C, CE, G
KT 1200	500	1100	22	T, CE, G, C
KT 1200	500	1150	24	CE, G, C
KT 1200	1000	400	720	Q, Tc, X, 1:2:6
KT 1100	1000	400	720	Q, Tc, X, 1:2:6
KT 1200	1000	500	254	Q, Tc, X, 1:2:6
Q, A-MK, KT 1200	1000	500	254	Q, Tc, X, 1:2:6
KT 1200	1000	550	122	Q, HMR, Tc, X, 1:2:6
Q, A-MK, KT 1200	1000	550	122	Q, HMR, Tc, X, 1:2:6
KT 1200	1000	600	230	Q, A-MK, Tc, 1:2:6
G,	1000	600	230	Q, A-MK, Tc, 1:2:6
KT 1200	1000	620	170	Q, A-MK, 1:2:6, X
Q, A-MK, KT 1200	1000	620	170	Q, A-MK, X
KT 1200	1000	650	182	Q, A-MK, 1:2:6, Tc, X
Q, A-MK, KT 1200	1000	650	182	Q, A-MK, Tc, X

Fortsetzung Tabelle 21

Ausgangsmaterial	P (Bar)	T (°C)	Dauer (h)	kondensierte Phasen (stabile Paragenese unterstrichen)
KT 1000	1000	680	176	Q, A-MK, 1:2:6, Tc
Q, A-MK, KT 1200	1000	680	176	Q, A-MK, X
KT 1200	1000	700	121	Q, A-MK, 1:2:6, Tc
KT 1000	1000	700	121	Q, A-MK, 1:2:6, Tc
Q, A-MK, KT 1200	1000	700	121	Q, A-MK
KT 1200	1000	750	140	Q, A-MK, 1:2:6
KT 1200	1000	770	140	Q, A-MK, 1:2:6
KT 1200	1000	780	140	Q, A-MK, G, 1:2:6
Q, A-MK, KT 1200	1000	780	140	Q, A-MK, G
KT 1200	1000	800	254	Q, A-MK, 1:2:6
KT 1000	1000	800	254	Q, A-MK, 1:2:6
Q, A-MK, KT 1200	1000	800	254	Q, A-MK, 1:2:6
KT 1200	1000	820	113	1:5:12, Q, A-MK
KT 900	1000	820	113	1:5:12, Q, A-MK
Q, A-MK, KT 1200	1000	820	113	1:5:12, Q, A-MK
KT 900	1000	850	648	1:5:12, Q, A-MK
M	1000	850	648	1:5:12, Q, A-MK
G	1000	850	648	1:5:12, Q, A-MK
KT 1200	1000	900	201	1:5:12, Q, A-MK
KT 900	1000	900	201	1:5:12, Q, A-MK
M	1000	900	201	1:5:12, Q, A-MK
KT 1200	1000	920	143	1:5:12, Q
KT 1200	1000	950	69	1:5:12, Q
KT 1000	1000	950	23	1:5:12
Q, A-MK, KT 1200	1000	950	23	1:5:12, Q
G	1000	950	23	1:5:12, Q
M	1000	950	23	1:5:12, Q
KT 1200	1000	970	138	1:5:12, Q, OE
KT 1200	1000	980	92	1:5:12, Q
KT 1200	1000	1000	98	1:5:12, Q, OE, G
KT 1200	1000	1030	96	1:5:12, Q, T, OE, G
KT 1200	1000	1060	46	T, CE, G, OE, C
KT 1200	1000	1100	48	CE, G, C
Q, A-MK, KT 1200	1000	1100	48	CE, G, C
KT 1000	1500	400	1255	Q, Tc, X
KT 1000	1500	500	1255	Q, Tc, X
KT 1000	1500	600	1255	Q, Tc, A-MK, X
KT 1100	1500	650	124	Q, A-MK, Tc, 1:2:6
KT 1200	1500	700	70	Q, A-MK, Tc, 1:2:6
Q, A-MK, KT 1200	1500	700	70	Q, A-MK, Tc
KT 1200	1500	750	70	Q, A-MK, 1:2:6
Q, A-MK, KT 1200	1500	780	270	Q, A-MK
KT 1200	1500	800	414	Q, A-MK, G
Q, A-MK, KT 1200	1500	800	414	Q, A-MK, G
KT 1200	1500	810	192	Q, A-MK, G, 1:5:12
Q, A-MK, KT 1200	1500	810	192	Q, A-MK, G
KT 1200	1500	850	192	Q, A-MK, G, 1:5:12
Q, A-MK, KT 1200	1500	850	192	Q, A-MK, G

Fortsetzung Tabelle 21

Ausgangsmaterial	P (Bar)	T (°C)	Dauer (h)	kondensierte Phasen (stabile Paragenese unterstrichen)
KT 1200	1500	900	120	1:5:12, Q, A-MK, C
KT 1000	1500	900	120	1:5:12, Q, A-MK, C
G	1500	900	120	1:5:12, Q, A-MK, C
KT 1100	1500	950	80	1:5:12, Q, A-MK, C
KT 1200	1500	970	67	1:5:12, Q, C, G
G	1500	970	67	1:5:12, Q, C, OE, G
KT 1200	2000	400	943	Q, Tc, X
KT 1200	2000	500	943	Q, Tc, X
KT 1200	2000	600	943	Q, Tc, A-MK, X
KT 1200	2000	650	145	Q, A-MK, Tc, 1:2:6
KT 900	2000	650	145	Q, A-MK, Tc, 1:2:6
Q, A-MK, KT 1200	2000	650	145	Q, A-MK, 1:2:6, X
KT 900	2000	700	652	Q, A-MK, 1:2:6, Tc
KT 1200	2000	700	144	Q, A-MK, 1:2:6
G	2000	700	144	Q, A-MK, 1:2:6, Tc
KT 1200	2000	750	116	Q, A-MK,
KT 1100	2000	750	116	Q, A-MK
M	2000	750	116	Q, A-MK, 1:2:6
KT 1200	2000	760	44	Q, A-MK
Q, A-MK, KT 1200	2000	760	44	Q, A-MK
KT 1200	2000	780	73	Q, A-MK, G
Q, A-MK, KT 1200	2000	780	73	Q, A-MK, G, X
KT 1200	2000	800	44	Q, A-MK, G
Q, A-MK, KT 1200	2000	800	44	Q, A-MK, G
KT 1200	2000	820	125	Q, A-MK, G
Q, A-MK, KT 1200	2000	820	125	Q, A-MK, G
M	2000	820	125	Q, A-MK, G
KT 900	2000	900	91	Q, A-MK, G, 1:5:12, C
G	2000	900	91	Q, A-MK, G, 1:5:12, C
KT 1200	2000	920	76	Q, A-MK, G, 1:5:12, C
Q, A-MK, KT 1200	2000	920	76	Q, A-MK, G, X
KT 1200	2000	950	65	1:5:12, Q, A-MK, C
KT 900	2000	950	65	1:5:12, Q, A-MK, C
Q, A-MK, 1:5:12	2000	950	65	1:5:12, Q, A-MK
KT 1200	2000	980	59	1:5:12, Q, OE, G
KT 1000	2000	980	59	1:5:12, Q, OE, G
KT 1200	2000	1000	46	Q, OE, G, C
KT 1200	2000	1030	43	Q, OE, G
KT 1200	2000	1050	26	OE, G
KT 1200	2000	1070	23	OE, G, C
KT 1200	2500	600	256	Q, Tc, X
KT 1200	2500	850	65	Q, A-MK, G, 1:5:12
Q, A-MK, KT 1200	2500	850	65	Q, A-MK, G
KT 1200	2500	900	125	Q, A-MK, G, 1:5:12
Q, A-MK, KT 1200	2500	900	125	Q, A-MK, G
KT 1000	3000	600	167	Q, Tc, A-MK, X
KT 1200	3000	650	504	Q, Tc, A-MK
KT 1200	3000	700	480	Q, A-MK

Fortsetzung Tabelle 21

Ausgangsmaterial	P (Bar)	T (°C)	Dauer (h)	kondensierte Phasen (stabile Paragenese unterstrichen)
KT 1000	3000	800	340	Q, A-MK, G
KT 1200	3000	850	95	Q, A-MK, G
Q, A-MK, KT 1200	3000	850	95	Q, A-MK, G
G	3000	850	95	Q, A-MK, G, 1:5:12
KT 1200	3000	880	22	Q, A-MK, G, 1:5:12
Q, A-MK, KT 1200	3000	880	22	Q, A-MK, G
KT 1200	3000	900	224	Q, A-MK, G, 1:5:12
Q, A-MK, KT 1200	3000	900	224	Q, A-MK, G, X
KT 1200	3000	950	54	Q, A-MK, G, X
KT 1200	3000	980	48	Q, A-MK, G
KT 1000	3000	1000	39	Q, OE, G
KT 900	3000	1030	26	Q, OE, G
KT 1000	3000	1050	22	OE, G
KT 1200	3500	860	60	Q, A-MK, G
Q, A-MK, KT 1200	3500	860	60	Q, A-MK, G
KT 1200	3500	890	76	Q, A-MK, G, 1:5:12, X
Q, A-MK, KT 1200	3500	890	76	Q, A-MK, G, X
KT 1200	3500	950	306	Q, A-MK, G, 1:5:12
Q, A-MK, KT 1200	3500	950	306	Q, A-MK, G
KT 1200	4000	650	443	Q, A-MK, Tc
KT 1200	4000	700	145	Q, A-MK, Tc
KT 1200	4000	750	68	Q, A-MK, Tc
KT 1200	4000	800	103	Q, A-MK
KT 1200	4000	850	96	Q, A-MK, G
KT 1200	4000	900	64	Q, A-MK, G
KT 1200	4000	950	87	Q, A-MK, G
KT 1200	4000	1000	48	Q, A-MK, G
KT 1200	4000	1050	26	OE, G
KT 1200	5000	580	1224	Q, HMR, Tc, X
KT 900	5000	590	1509	Q, A-MK, Tc, X
KT 1100	5000	610	1509	Q, A-MK, Tc, X
KT 1000	5000	700	331	Q, A-MK
KT 1200	5000	800	227	Q, A-MK
Q, A-MK, KT 1200	5000	800	227	Q, A-MK
KT 1200	5000	850	69	Q, A-MK, G
KT 1200	5000	900	84	Q, A-MK, G, X
KT 1200	5000	1000	24	Q, A-MK, G
KT 1200	5000	1030	39	Q, A-MK, OE, G
KT 1200	5000	1060	27	OE, G
KT 1200	5000	1100	21	OE, G

5.2.2. Das Stabilitätsfeld der Phase $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$

Der Stabilitätsbereich der Phase $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ weist ein merklich asymmetrisches Aussehen auf, da die obere thermische Stabilitätsgrenze weniger druckabhängig verläuft als die untere (Abb. 20)

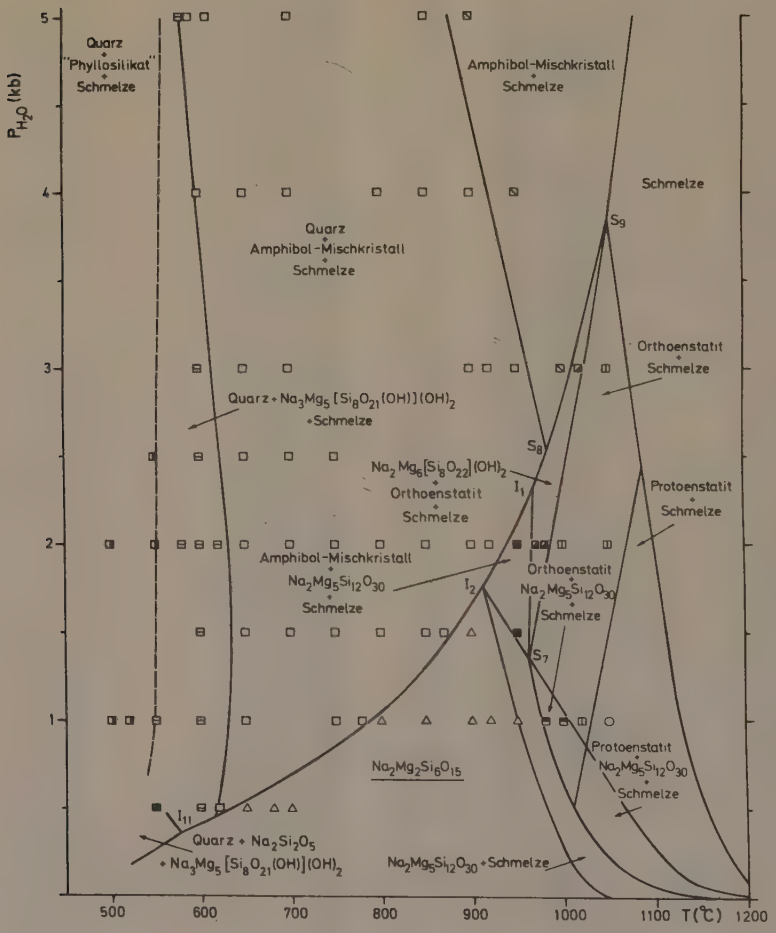

Abb. 20. Das Stabilitätsfeld der Phase $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ für $P_{H_2O} = P_{gesamt}$.

An ihrer oberen thermischen Stabilitätsgrenze schmilzt die Phase inkongruent zu $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ + Schmelze:

$$Na_2Mg_2Si_6O_{15} = Na_2Mg_5Si_{12}O_{30} + \text{Schmelze} \qquad (8).$$

Reaktion (8) verläuft vom Schmelzpunkt 1045°C/ 1atm über 950°C/ 1kb bis zu dem invarianten Punkt I_2 bei 910°C/1.75 kb (Abb. 19), der das Stabilitätsfeld dieses Na-Mg-Silikats abschließt.
Die oberhalb der Schmelzkurve von $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ mit $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ koexistierende Schmelze wird bei Temperaturanstieg unter isobaren Bedingungen immer Si-reicher. Schließlich verläßt die Konode $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$-Schmelze die Zusammensetzung $Na_2O.2MgO.6SiO_2$ entlang einer von 1200°C/1atm ausgehenden Grenzkurve, an der die Liquidusparagenese als heue Phase Enstatit gewinnt. Diese Kurve endet an dem singulären Punkt S_7 bei 960°C/1.35kb, in den als weitere die Si-Anreicherung der Schmelze anzeigende Grenzkurve die Linie einmündet, auf der die Phase $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ verschwindet.

S_7 liegt auf der univarianten Kurve (4), die auf der Zusammensetzung der Phase $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ mit steigendem Druck bis zu dem invarianten Punkt I_1 sichtbar wird und die ein recht komplexes Bild der Liquidusbeziehungen bedingt: Die entsprechende Reaktion:

$$Na_2Mg_5Si_{12}O_{30} + \text{Magnesiorichterit} = \text{Enstatit} + \text{Schmelze} + H_2O \qquad (4).$$

die I_1 und I_3 bei 955°C/0.8kb verbindet, ermöglicht auf ihrem in Abb. 20 nicht sichtbaren Verlauf bis S_7 das Auftreten von $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ + $MgSiO_3$ + Schmelze auf ihrer Hochtemperaturseite. Da durch Reaktion (4) die Konode Magnesiorichterit-$Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ stabil wird, ist die Koexistenz von $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$, $MgSiO_3$ und Schmelze nur bis zu dem von S_7 definierten Maximaldruck möglich. Die Paragenese $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ + Schmelze bleibt dagegen bis zu dem invarianten Punkt I_2 stabil, sie gewinnt jedoch mit steigendem Druck von S_7 bis

I_2 eine Amphibolphase, weil sich die koexistierende Schmelze von dieser Linie ab von der Linie $Na_2O.2MgO.6SiO_2$-$Na_2O.2SiO_2$ entfernt. Diese Liquidusparagenese wird dann durch den zwischen S_7 und I_1 verlaufenden Teil der Reaktion (4) in die neue Liquidusparagenese Magnesiorichterit + Enstatit + Schmelze überführt, die bis zu S_9 bei 1050°C/3.85 kb stabil bleibt und zwischen S_7 und S_9 die Amphibolphase bei Temperaturanstieg verliert.
Durch Abbau der Phase $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ im Zuge der Reaktion (2) geht zwischen den invarianten Punkten I_2 und I_1 die Paragenese $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ + Amphibol-Mischkristall + Schmelze in die Paragenese Quarz + Amphibol-Mischkristall + Schmelze über. Oberhalb I_1 bestimmt dann das univariante Gleichgewicht (1) auf dem kurzen Verbindungsstück zwischen I_1 und S_8 bei 980°C/2.6kb die weitere Entwicklung der Liquidusparagenesen mit steigendem Druck: Auf diesem Kurvenstück wird die auf der Tieftemperaturseite stabile Konode Quarz-Magnesiorichterit von der Konode Enstatit-Schmelze gebrochen, so daß hier ein Übergang zwischen den Paragenesen Quarz + Manesiorichterit + Schmelze und Magnesiorichterit + Enstatit + Schmelze sichtbar wird. Oberhalb 2.6kb bestimmen dann nur noch Grenzkurven, die eine Veränderung der chemischen Zusammensetzung der koexistierenden Schmelzen dokumentieren, das Bild der Phasenbeziehungen - wobei S_9 die PT-Bedingungen definiert, unter denen die Grenze zwischen dem Liquidusfeld der Amphibolphasen und dem des Enstatits in der Projektion auf die H_2O-freie Basis des quaternären Systems über die Zusammensetzung $Na_2O.2MgO.6SiO_2$ hinwegwandert.
An ihrer unteren thermischen Stabilitätsgrenze reagiert die Phase $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ bei 880°C/1.5kb, 790°C/1kb und 630°C/0.5kb zu Quarz + Amphibol-Mischkristall + Schmelze:

$$Na_2Mg_2Si_6O_{15} + H_2O = \text{Quarz} + \text{Amphibol-Mischkristall} + \text{Schmelze} \qquad (6).$$

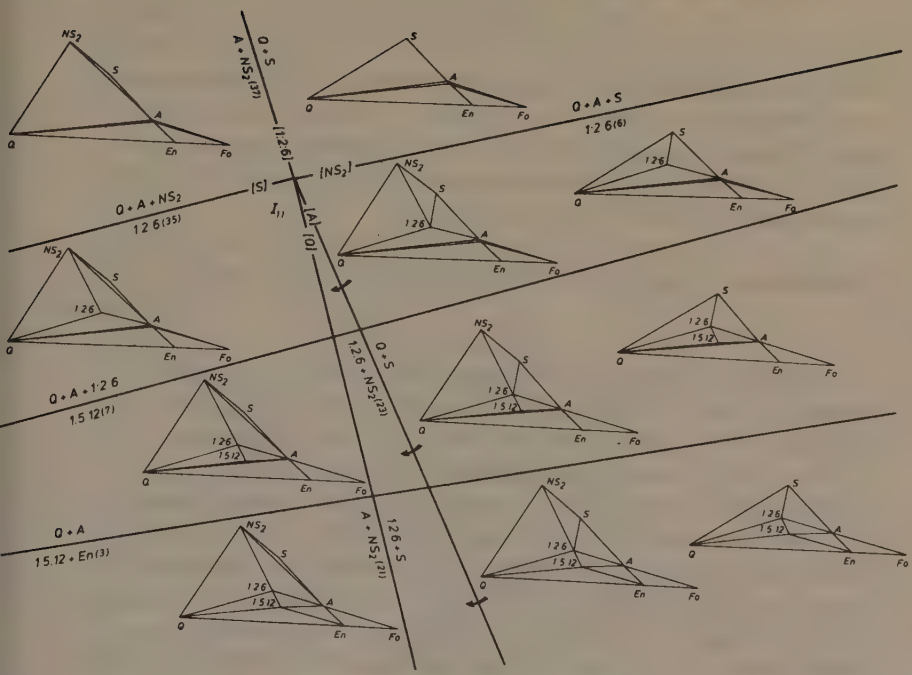

Abb. 21. Schreinemakers-Analyse des invarianten Punktes I_{11} bei 570°C/0.35kb. Die Bildungsreaktion (7) der Phase $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ sowie Reaktion (3) sind zusätzlich erläutert. Abkürzungen der koexistierenden Phasen: A = Amphibol-Mischkristall (an dem invarianten Gleichgewicht I_{11} ist die Phase $Na_3Mg_5[Si_8O_{21}(OH)](OH)_2$ beteiligt), O = Quarz, 1:2:6 = $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$, NS_2 = $Na_2Si_2O_5$, S = Schmelze, 1:5:12 = $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$, En = Enstatit.

Der an Reaktion (6) beteiligte Amphibol-Mischkristall wird mit sinkendem Druck immer Na-reicher, von 625°C/0.45kb ab bildet dann schließlich $Na_3Mg_5[Si_8O_{21}(OH)](OH)_2$ die stabile Amphibolphase. Ein Abbau in eine kristalline Paragenese findet erst bei noch geringerem Druck von dem invarianten Punkt I_{11} bei 570°C/0.35kb (Abb. 21) ab statt. $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ zerfällt von hier ab in Hydromagnesiorichterit + Na-Disilikat + Quarz:

$$5\ Na_2Mg_2Si_6O_{15} + 3\ H_2O = 2\ Na_3Mg\ Si_8O_{21}(OH)\ (OH)_2 + 2\ Na_2Si_2O_5 + 10\ SiO_2 \quad (35).$$

Mit steigendem Druck wird diese Solidusparagenese durch die Liquidusparagenese Quarz + Amphibol + Schmelze entlang einer univarianten Kurve mit positiver Steigung abgelöst, an der die Konode Hydromagnesiorichterit-Na-Disilikat von der Konode Quarz-Schmelze gebrochen wird:

$$\text{Hydromagnesiorichterit + Na-Disilikat} = \text{Quarz + Schmelze + } H_2O \quad (37).$$

Auch für den durch die Reaktionen (8), (6) und (35) abgegrenzten Stabilitätsbereich der Phase $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ ist das Auftreten von zusätzlichen Phasen ganz charakteristisch. Im Bereich der unteren thermischen Stabilitätsgrenze sind zwischen 0.5 - 1 kb Quarz + Amphibol in der Größenordnung 10 - 20 % vertreten. Beide Phasen kristallisieren bei P_{H_2O} = 1 kb zusammen mit $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ bis zu einer Maximaltemperatur von 850°C aus. Bei 900°C/1kb ist keine Amphibolphase mehr feststellbar, dagegen erscheint als neue Phase neben Quarz $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$. Bei diesem zwischen 850 - 900°C beobachtbaren Wechsel handelt es sich um den Übergang zwischen den stabilen Paragenesen Quarz + Amphibol-Mischkristall + $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ und Quarz + $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ + $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$, der durch die Bildungsreaktion der Phase $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$:

$$\text{Quarz + Amphibol-Mischkristall + } Na_2Mg_2Si_6O_{15} = Na_2Mg_5Si_{12}O_{30} + H_2O \quad (7)$$

verursacht wird. Die theoretisch auf der Zusammensetzung $Na_2O.2MgO.6SiO_2$ nicht feststellbare Reaktion (7) macht sich durch die inkongruente Löslichkeit von $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ bemerkbar. Bei 900°C/1.5 treten als zusätzliche Phasen ebenfalls Quarz + $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ auf, daneben aber geringe Mengen eines Glases. Dieses Glas läßt darauf schließen, daß es sich hierbei insgesamt um die metastabile Paragenese Quarz +

$Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ handelt, die durch den metastabilen Ast der Reaktion (2) erzeugt worden ist. Die metastabile Verlängerung von (2) über I_2 hinaus schneidet die 1.5kb-Isobare unterhalb 900°C, so daß der Versuchspunkt auf der Hochtemperaturseite liegt.

Tabelle 22

Hydrothermal-Versuche auf der Zusammensetzung $Na_2O.2MgO.6SiO_2$

Abkürzungen:

Q	= Quarz
OE	= Orthoenstatit
CE	= Klinoenstatit
Tc	= Talk
HMR	= Hydromagnesiorichterit
A-MK	= Amphibol-Mischkristall
1:2:6	= Phase $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$
1:5:12	= Phase $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$
X	= "phyllosilikatähnliche" Phase
NS_2	= Phase $Na_2Si_2O_5$, Beta-Form
G	= Glas
M	= Oxid-Mischung
KT 1000	= Phase $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ bei 1000°C/1atm aus Glas $Na_2O.2MgO.6SiO_2$ trocken auskristallisiert.

Ausgangsmaterial	P (Bar)	T (°C)	Dauer (h)	kondensierte Phasen (stabile Paragenese unterstrichen)
KT 1000	500	380	189	Q, X, NS_2, Tc
KT 1000	500	400	86	Q, X, NS_2, Tc
KT 1000	500	410	521	Q, X, NS_2, 1:2:6, Tc
KT 1000	500	425	363	Q, X, NS_2, 1:2:6, Tc
KT 1000	500	450	363	Q, X, NS_2, 1:2:6, HMR
KT 1000	500	500	224	Q, X, NS_2, 1:2:6, HMR
KT 1000	500	550	363	Q, HMR, NS_2, 1:2:6, X, Tc
KT 1000	500	600	363	Q, HMR, G, 1:2:6, X, Tc
KT 1000	500	620	93	Q, A-MK, G, 1:2:6, Tc
KT 1000	500	650	1071	1:2:6, Q, A-MK, G
KT 1000	500	680	212	1:2:6, Q, A-MK
KT 1000	500	700	1071	1:2:6, Q, A-MK
KT 1000	1000	400	64	Q, X, NS_2, Tc
KT 1000	1000	450	95	Q, X, G, NS_2, Tc
KT 1000	1000	470	2928	Q, X, G, Tc, HMR
KT 1000	1000	480	220	Q, X, G, Tc, HMR

Fortsetzung Tabelle 22

Ausgangsmaterial	P (Bar)	T (°C)	Dauer (h)	kondensierte Phasen (stabile Paragenese unterstrichen)
KT 1000	1000	500	254	Q, X, G, 1:2:6, HMR
KT 1000	1000	520	123	Q, X, G, 1:2:6, HMR
KT 1000	1000	550	87	Q, HMR, G, 1:2:6, X
KT 1000	1000	600	230	Q, HMR, G, 1:2:6
G	1000	600	230	Q, HMR, G, 1:2:6
M	1000	650	121	Q, A-MK, G, 1:2:6
G	1000	650	121	Q, A-MK, G, 1:2:6
KT 1000	1000	700	254	Q, A-MK, G, 1:2:6
M	1000	700	254	Q, A-MK, G, 1:2:6
G	1000	700	254	Q, A-MK, G, 1:2:6
KT 1000	1000	750	140	Q, A-MK, G, 1:2:6
M	1000	750	140	Q, A-MK, G, 1:2:6
G	1000	750	140	Q, A-MK, G, 1:2:6
KT 1000	1000	780	157	Q, A-MK, G, 1:2:6
KT 1000	1000	800	254	1:2:6, Q, A-MK
KT 1000	1000	850	648	1:2:6, Q, A-MK
KT 1000	1000	900	201	1:2:6, Q, 1:5:12
KT 1000	1000	920	143	1:2:6, Q, 1:5:12
KT 1000	1000	950	69	1:2:6, A-MK, 1:5:12, G
KT 1000	1000	970	138	1:5:12, G, OE
KT 1000	1000	980	92	1:5:12, OE, G
KT 1000	1000	1000	98	1:5:12, OE, G
KT 1000	1000	1030	96	OE, G
KT 1000	1000	1050	21	CE, G
KT 1000	1500	400	1255	Q, X, G, Tc
KT 1000	1500	450	363	Q, X, G, Tc
KT 1000	1500	500	1255	Q, X, G, Tc
KT 1000	1500	530	1108	Q, X, G, Tc
KT 1000	1500	550	260	Q, X, G, HMR, 1:2:6
KT 1000	1500	600	1255	Q, HMR, G, 1:2:6
KT 1000	1500	650	143	Q, A-MK, G, 1:2:6
KT 1000	1500	700	70	Q, A-MK, G, 1:2:6
G	1500	700	70	Q, A-MK, G, 1:2:6
M	1500	700	70	Q, A-MK, G, 1:2:6
KT 1000	1500	750	70	Q, A-MK, G, 1:2:6
G	1500	750	70	Q, A-MK, G, 1:2:6
M	1500	750	70	Q, A-MK, G, 1:2:6
KT 1000	1500	800	414	Q, A-MK, G, 1:2:6
KT 1000	1500	850	192	Q, A-MK, G, 1:2:6
KT 1000	1500	870	89	Q, A-MK, G, 1:2:6
KT 1000	1500	900	120	1:2:6, Q, 1:5:12, G
KT 1000	1500	950	80	1:5:12, A-MK, G, OE
KT 1000	2000	450	70	Q, X, G, Tc
KT 1000	2000	500	943	Q, X, G, Tc
KT 1000	2000	550	145	Q, X, G, HMR, Tc
KT 1000	2000	580	122	Q, HMR, G
KT 1000	2000	600	943	Q, HMR, G
KT 1000	2000	620	98	Q, HMR, G, 1:2:6

Fortsetzung Tabelle 22

Ausgangsmaterial	P (Bar)	T (°C)	Dauer (h)	kondensierte Phasen (stabile Paragenese unterstrichen)
KT 1000	2000	650	145	Q, A-MK, G, 1:2:6
KT 1000	2000	700	144	Q, A-MK, G, 1:2:6
M	2000	700	144	Q, A-MK, G, 1:2:6
G	2000	700	144	Q, A-MK, G, 1:2:6
KT 1000	2000	750	116	Q, A-MK, G, X, 1:2:6
KT 1000	2000	800	44	Q, A-MK, G, 1:2:6
KT 1000	2000	850	67	Q, A-MK, G, 1:2:6
KT 1000	2000	900	91	Q, A-MK, G
KT 1000	2000	920	76	Q, A-MK, G, X
KT 1000	2000	950	65	1:5:12, A-MK, G, OE
KT 1000	2000	970	47	OE, MR, G
KT 1000	2000	980	59	OE, MR, G
KT 1000	2000	1000	23	OE, G
KT 1000	2000	1050	21	OE, G
KT 1000	2500	600	256	Q, HMR, G, Tc
KT 1000	2500	650	716	Q, A-MK, G, Tc
KT 1000	2500	700	247	Q, A-MK, G, 1:2:6
KT 1000	2500	750	63	Q, A-MK, G, 1:2:6
KT 1000	3000	600	207	Q, HMR, G
KT 1000	3000	650	504	Q, A-MK, G
KT 1000	3000	700	89	Q, A-MK, G
KT 1000	3000	750	1363	Q, A-MK, G
KT 1000	3000	800	340	Q, A-MK, G
KT 1000	3000	850	87	Q, A-MK, G
KT 1000	3000	900	224	Q, A-MK, G
KT 1000	3000	920	46	Q, A-MK, G
KT 1000	3000	950	54	A-MK, G
KT 1000	3000	1000	23	A-MK, G
KT 1000	3000	1020	26	OE, MR, G
KT 1000	3000	1050	27	OE, G
KT 1000	4000	600	532	Q, A-MK, G, Tc, X
KT 1000	4000	650	443	Q, A-MK, G, Tc, X
KT 1000	4000	700	145	Q, A-MK, G
KT 1000	4000	800	103	Q, A-MK, G
KT 1000	4000	850	96	Q, A-MK, G
KT 1000	4000	900	64	Q, A-MK, G
KT 1000	4000	950	87	A-MK, G
KT 1000	5000	580	1224	Q, HMR, G, X, Tc
KT 1000	5000	590	1509	Q, A-MK, G, X, Tc
KT 1000	5000	610	1509	Q, A-MK, G, X, Tc
KT 1000	5000	700	331	Q, A-MK, G, Tc
KT 1000	5000	850	221	Q, A-MK, G
KT 1000	5000	900	49	Q, A-MK, G

5.2.3. Das Stabilitätsfeld der Phase $Na_2MgSi_4O_{10}$

Im Gegensatz zu den bisher diskutierten ternären Phasen des Systems Na_2O-MgO-SiO_2 erreicht $Na_2MgSi_4O_{10}$ unter Hydrothermalbedingungen nur eine maximale Druckstabilität von 0.18 kb, da obere und untere thermische Stabilitätsgrenzen dieser Phase außerordentlich druckabhängige Reaktionen darstellen (Abb. 22).

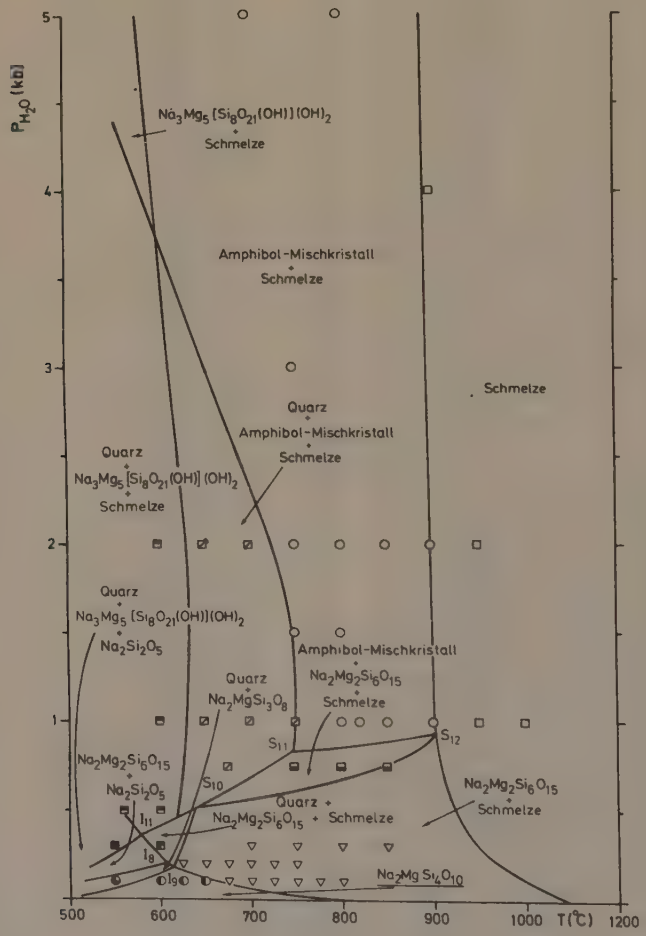

Abb. 22. Das Stabilitätsfeld der Phase $Na_2MgSi_4O_{10}$ für $P_{H_2O} = P_{gesamt}$.

Die obere thermische Stabilitätsgrenze verläuft vom Schmelzpunkt 808°C/1atm über 660°C/0.1kb bis zu dem invarianten Punkt I_9 bei 615°C/0.18 kb (Abb. 23). Entlang dieser Kurve schmilzt $Na_2MgSi_4O_{10}$ inkongruent zu $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ + Schmelze:

$$Na_2MgSi_4O_{10} = Na_2Mg_2Si_6O_{15} + \text{Schmelze} \qquad (30)$$

Aus der durch Reaktion (30) entstandenen Liquidusparagenese verschwindet $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ an einer bei 1040°C/1 atm einsetzenden Liquiduskurve, die sich mit steigendem Druck bis zu dem singulären Punkt S_{11} bei 900°C/0.95kb fortsetzt. An ihrer unteren thermischen Stabilitätsgrenze zerfällt die Phase $Na_2MgSi_4O_{10}$ in die kristalline Zweiphasenparagenese Quarz + $Na_2MgSi_3O_8$:

$$Na_2MgSi_4O_{10} = Na_2MgSi_3O_8 + SiO_2 \qquad (29)$$

Da Reaktion (29) bis zu dem das Stabilitätsfeld der Phase $Na_2MgSi_4O_{10}$ abschließenden invarianten Punkt I_9 verläuft, zählt diese Phase zu den Ausnahmen unter des wasserfreien Na-Mg-Silikaten, die nur eine einzige Schmelzkurve aufweisen. Am Punkt I_9 entspringt dementsprechend eine univariante Kurve, die die Solidusparagenese $Na_2MgSi_3O_8$ + Quarz mit steigendem Druck in eine Liquidusparagenese überführt. Die dafür verantwortliche Reaktion:

$$\text{Quarz} + Na_2MgSi_3O_8 = Na_2Mg_2Si_6O_{15} + \text{Schmelze} \qquad (27)$$

verläuft mit negativer Steigung bis zu dem invarianten Punkt I_8 bei 605°C/0.2kb (Abb. 23). Ihre metastabile Verlängerung über I_9 hinaus macht sich innerhalb des Stabilitätsfeldes der Phase $Na_2MgSi_4O_{10}$ durch das Auftreten von 5 % Quarz + $Na_2MgSi_3O_8$ bei 600°C/0.1kb und 625°C/0.1kb und ca. 10 % $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ + Glas ab 650°C/0.1kb bemerkbar. Im letzteren Fall wird wiederum die bei höheren Temperaturen stabile Liquidusparagenese metastabil unterhalb der eigentlichen Schmelzkurve erzeugt.

Die bei der Projektion auf die wasserfreie Basis des quaternären Systems am Punkt I_9 noch auf der Verbindungslinie $Na_2O.MgO.4SiO_2$-$Na_2O.2SiO_2$ liegende koexistierende Schmelze wird mit steigendem Druck etwas Mg-reicher, so daß oberhalb I_9 Quarz in der Liquidusparagenese auftreten kann. Die Konode $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$-Schmelze erreicht die Zusammensetzung der Phase $Na_2MgSi_4O_{10}$ dann aber bei Temperaturanstieg wieder entlang einer von I_9 nach S_{10} verlaufenden Grenzkurve. Oberhalb des invarianten Punktes I_9 wird die Liquidusparagenese Quarz + $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ + Schmelze durch die Reaktion:

$$Na_2Mg_2Si_6O_{15} + \text{Na-Disilikat} = \text{Quarz} + \text{Schmelze} \qquad (23)$$

ermöglicht, die an dem invarianten Punkt I_{11} bei 570°C/0.35kb endet. Der Punkt I_{11} wirkt sich entscheidend auf die Weiterentwicklung der Phasenbeziehungen auf der Zusammensetzung $Na_2O.MgO.4SiO_2$ aus, da er - auf der unteren thermischen Stabilitätsgrenze der Phase $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ liegend - die für diese Phase gültigen Abbaureaktionen:

$$Na_2Mg_2Si_6O_{15} + H_2O = \text{Hydromagensiorichterit} + \text{Na-Disilikat} + \text{Quarz} \qquad (35)$$

und:

$$Na_2Mg_2Si_6O_{15} + H_2O = \text{Amphibol-Mischkristall} + \text{Quarz} + \text{Schmelze} \qquad (6)$$

miteinander verknüpft. Durch Reaktion (35) entsteht auf der Zusammensetzung der Phase $Na_2MgSi_4O_{10}$ die kristalline Paragenese Hydromagnesiorichterit + Na-Disilikat + Quarz, die die letztmögliche Solidusparagenese darstellt, da durch Reaktion (37) mit steigendem Druck die Liquidusparagenese Quarz + Amphibol + Schmelze stabil wird, die über einen weiten PT-Bereich hinweg auftritt. Von dem singulären Punkt S_{11} bei 745°C/0.85kb ab wird mit steigendem Druck Quarz aus dieser Paragenese bei immer niedrigeren Temperaturwerten entfernt. S_{11} ist zugleich Endpunkt für Reaktion (6), die auf ihrer

Niederdruckseite die Entwicklung der koexistierenden Schmelzen wegen der Beteiligung von $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ am Phasengleichgewicht deutlicher erkennen läßt als auf ihrer Hochdruckseite: Zwischen I_{11} und S_{10} bei 640°C/0.5kb ist die jeweils koexistierende Schmelze Mg-reicher als alle Zusammensetzungen auf der Linie zwischen den darstellenden Punkten der Zusammensetzungen des Na-Disilikats und der Phase $Na_2MgSi_4O_{10}$. Am Punkt S_{10} erreicht die Zusammensetzung der Schmelze diese Linie und überschreitet sie, was sich im Verlust von Quarz und gleichzeitigem Gewinn einer Amphibolphase in den unterhalb der univarianten Kurve (6) stabilen Liquidusparagenesen äußert. Da ab S_{11} Reaktion (6) nicht mehr sichtbar ist, findet die Si-Anreicherung der Schmelzen ihren sicht-

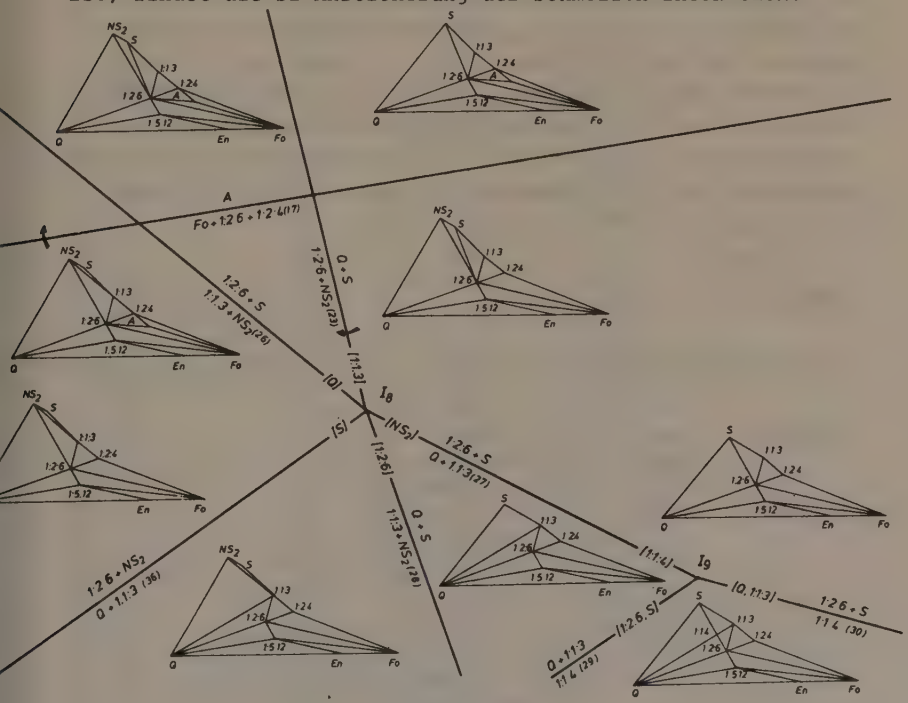

Abb. 23. Schreinemakers-Analyse der invarianten Punkte I_8 bei 605°C/0.2kb und I_9 bei 615°C/0.18kb. Die Bildungsreaktion (17) von Amphibol-Mischkristallen ist ebenfalls erläutert. Abkürzungen der koexistierenden Phasen: 1:1:4 = $Na_2MgSi_4O_{10}$, 1:1:3 = $Na_2MgSi_3O_8$, 1:2:6 = $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$, Q = Quarz, S = Schmelze, NS_2 = Na-Disilikat, A = Amphibol-Mischkristall, 1:2:4 = $Na_2Mg_2Si_4O_{11}$, Fo = Forsterit.

baren Ausdruck in der stark druckabhängigen Grenzkurve zwischen Si_{11} und S_{12} bei 900°C/0.95kb, an der $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ aus der Liquidusparagenese Amphibol-Mischkristall + $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ + Schmelze verschwindet. S_{12} bezeichnet im Zuge dieser Entwicklung dabei die PT-Bedingungen, unter denen die Feldergrenze Amphibol/$Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ auf der Liquidusfläche des quaternären Systems bei steigendem Druck die Zusammensetzung der Phase $Na_2MgSi_4O_{10}$ erreicht. Als weitere metastabile Reaktion macht sich besonders die Bildungsreaktion (6) der Phase $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ mit ihren metastabilen Verlängerungen über I_{11} und S_{11} hinaus bemerkbar (vergl. Tabelle 23). Die besondere phasenpetrologische Bedeutung der Phase $Na_2MgSi_4O_{10}$ liegt in ihrer geringen Druckstabilität: Da sie schon bei 0.18 kb $P_{H_2O} = P_{gesamt}$ in eine Paragenese mit Schmelze abgebaut wird, schafft sie im Verein mit der mit steigendem Wasserdruck immer geringer werdenden thermischen Stabilität der Konode $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$-Na-Disilikat die Voraussetzungen dafür, daß nur noch Liquidusparagenesen als Abbauparagenesen für die Na-ärmeren Phasen $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ und $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ in Frage kommen.

Tabelle 23

Hydrothermal-Versuche auf der Zusammensetzung $Na_2O.MgO.4SiO_2$

Abkürzungen:	HMR	= Hydromagnesiorichterit
	A-MK	= Amphibol-Mischkristall
	1:1:4	= Phase $Na_2MgSi_4O_{10}$
	1:2:6	= Phase $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$
	Q	= Quarz
	NS_2	= Phase $Na_2Si_2O_5$, Beta-Form
	G	= Glas
	M	= Oxid-Mischung
	KT 770	= Phase $Na_2MgSi_4O_{10}$ bei 770°C/1atm aus Glas $Na_2O.MgO.4SiO_2$ trocken auskristallisiert

Fortsetzung Tabelle 23

Ausgangsmaterial	P (Bar)	T (°C)	Dauer (h)	kondensierte Phasen (stabile Paragenese unterstrichen)
KT 770	100	550	215	Q, 1:1:3, 1:1:4, 1:2:6, NS_2
KT 770	100	600	215	1:1:4, Q, 1:1:3
KT 770	100	625	121	1:1:4, Q, 1:1:3
KT 770	100	650	215	1:1:4, G, 1:2:6
KT 770	100	675	142	1:2:6, G, 1:1:4
KT 770	100	700	215	1:2:6, G
KT 770	100	725	198	1:2:6, G
KT 770	100	750	215	1:2:6, G
KT 770	100	775	99	1:2:6, G
KT 770	100	800	121	1:2:6, G
KT 770	100	850	215	1:2:6, G
KT 770	200	600	98	1:2:6, NS_2, 1:1:4, HMR
KT 770	200	625	119	1:2:6, G, 1:1:4, A-MK
KT 770	200	650	63	1:2:6, G, A-MK
KT 770	200	675	94	1:2:6, G
KT 770	200	700	321	1:2:6, G
KT 770	200	725	92	1:2:6, G
KT 770	200	750	108	1:2:6, G
KT 770	300	550	176	Q, HMR, 1:2:6, 1:1:4
KT 770	300	600	360	Q, 1:2:6, G, 1:1:4
KT 770	300	700	181	1:2:6, G, A-MK
KT 770	300	800	360	1:2:6, G
KT 770	300	850	360	1:2:6, G
KT 770	500	560	148	Q, HMR, G, 1:2:6, NS_2
KT 770	500	600	148	Q, HMR, G, NS_2
KT 770	500	630	49	Q, A-MK, G
KT 770	500	650	148	1:2:6, G
KT 770	500	700	148	1:2:6, G
KT 770	500	750	148	1:2:6, G
KT 770	500	800	148	1:2:6, G
KT 770	500	850	148	1:2:6, G
KT 770	750	675	122	Q, A-MK, G
KT 770	750	750	122	A-MK, 1:2:6, G
KT 770	750	800	122	A-MK, 1:2:6, G
KT 770	750	850	122	A-MK, 1:2:6, G
KT 770	1000	600	230	Q, HMR, G
G	1000	650	421	Q, A-MK, G
M	1000	700	197	Q, A-MK, G
KT 770	1000	750	431	Q, A-MK, G
KT 770	1000	800	76	A-MK, G, 1:2:6
KT 770	1000	820	113	A-MK, G, 1:2:6
KT 770	1000	850	122	A-MK, G
KT 770	1000	900	47	A-MK, G
KT 770	1000	950	96	G
M	1000	1000	98	G
G	1500	750	173	A-MK, G
M	1500	800	414	A-MK, G

Fortsetzung Tabelle 23

Ausgangsmaterial	P (Bar)	T (°C)	Dauer (h)	kondensierte Phasen (stabile Paragenese unterstrichen)
G	2000	600	132	Q, HMR, G
M	2000	650	143	Q, A-MK, G
G	2000	700	110	Q, A-MK, G
KT 770	2000	750	74	A-MK, G
KT 770	2000	800	74	A-MK, G
KT 770	2000	850	67	A-MK, G
KT 770	2000	900	26	A-MK, G
KT 770	2000	950	65	G
M	2500	600	120	Q, HMR, G
M	3000	750	47	A-MK, G
KT 770	4000	900	89	G
KT 770	5000	700	69	A-MK, G
KT 770	5000	800	47	A-MK, G

5.2.4. Das Stabilitätsfeld der Phase $Na_2Mg_2Si_4O_{11}$

Der Stabilitätsbereich der Phase $Na_2Mg_2Si_4O_{11}$ erstreckt sich in ebenfalls annähernd dreieckförmiger Konfiguration bis zu einem Maximaldruck von P_{H_2O} = 0.4 kb. Er ist jedoch bei dieser Phase wiederum deutlich asymmetrisch, da die beiden thermischen Stabilitätsgrenzen in unterschiedlichem Maße druckabhängig sind (Abb. 24). Wie im System Na_2O-MgO-SiO_2 bei 1 atm reagiert $Na_2Mg_2Si_4O_{11}$ auch unter Hydrothermalbedingungen an seiner oberen thermischen Stabilitätsgrenze zu Forsterit + $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ + Schmelze:

$$Na_2Mg_2Si_4O_{11} = \text{Forsterit} + Na_2Mg_2Si_6O_{15} + \text{Schmelze} \qquad (16)$$

Die univariante Reaktion (16) verläuft mit negativer Steigung vom Schmelzpunkt 915°C/1 atm bis zu dem invarianten Punkt I_5 bei 780°C/0.4kb (Abb. 14). Sie trifft hier auf die untere thermische Stabilitätsgrenze, die - weit weniger druckabhängig als die obere - sich aus zwei durch den invarianten Punkt I_6 verbundenen univarianten Reaktionen zusammensetzt. Zwischen I_5 und I_6 bei 590°C/0.24kb (Abb. 25) wird $Na_2Mg_2Si_4O_{11}$ in

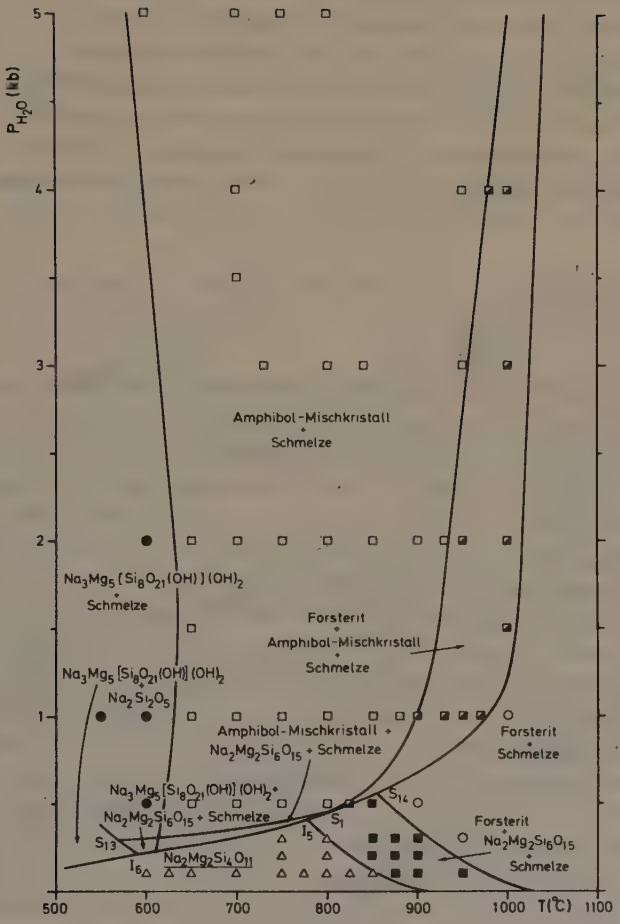

Abb. 24. Das Stabilitätsfeld der Phase $Na_2Mg_2Si_4O_{11}$ für $P_{H_2O} = P_{gesamt}$.

$Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ + Amphibol-Mischkristall + Schmelze abgebaut:

$$Na_2Mg_2Si_4O_{11} + H_2O = Na_2Mg_2Si_6O_{15} + \text{Amphibol-Mischkristall} + \text{Schmelze} \quad (18).$$

Da die Kurve (18) die obere thermische Stabilitätsgrenze der Amphibolphase $Na_3Mg_5[Si_8O_{21}(OH)](OH)_2$ bei 610°C/0.25kb schneidet, ist von hier bis zu dem invarianten Punkt I_6 Hydromagnesiorichterit am Phasengleichgewicht beteiligt. Durch den Zerfall der koexistierenden Amphibolphasen in Forsterit + $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ + Schmelze an ihrer oberen thermischen Stabilitätsgrenze (15) geht die Paragenese Amphibol-Mischkristall + $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ + Schmelze zwischen I_5 und S_1 in die Liquidusparagenese Forsterit + $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ + Schmelze über.

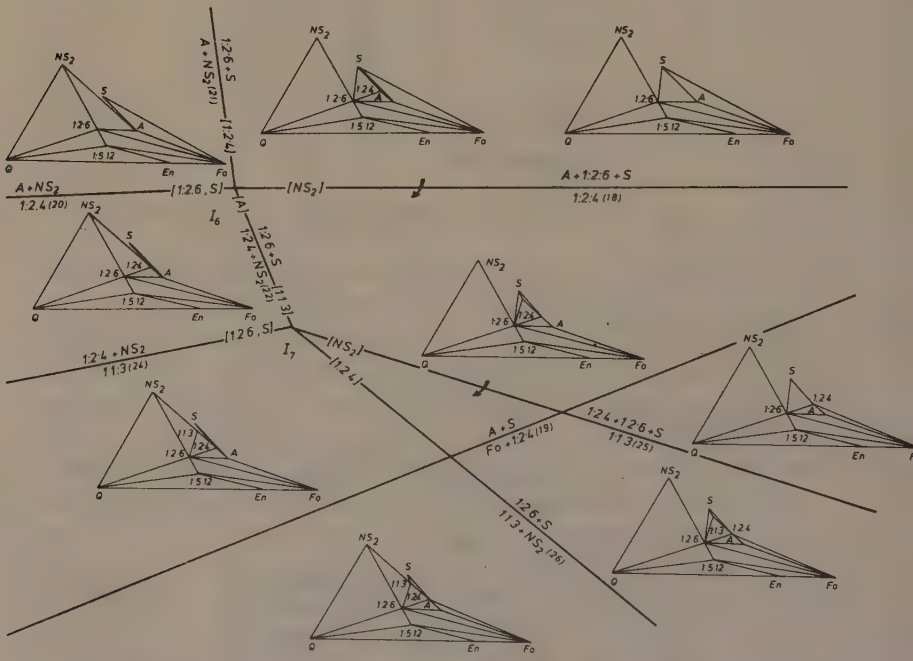

Abb. 25. Schreinemakers-Analyse der invarianten Punkte I_6 bei 590°C/0.24kb und I_7 bei 600°C/0.22kb. Reaktion (19) ist zusätzlich erläutert. Abkürzungen der koexistierenden Phasen: A = Amphibol-Mischkristall, 1:2:6 = $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$, 1:2:4 = $Na_2Mg_2Si_4O_{11}$, NS_2 = $Na_2Si_2O_5$, S = Schmelze, 1:1:3 = $Na_2MgSi_3O_8$, Fo = Forsterit.

Unterhalb I_6 zerfällt $Na_2Mg_2Si_4O_{11}$ in die aus zwei Phasen bestehende Solidusparagenese Hydromagnesiorichterit + Na-Disilikat:

$$5\ Na_2Mg_2Si_4O_{11} + 3\ H_2O = 2\ Na_3Mg_5\ Si_8O_{21}(OH)](OH)_2 + 2\ Na_2Si_2O_5 \quad (20).$$

Durch die mit negativer Steigung von I_6 ausgehende univariante Reaktion:

$$\text{Hydromagnesiorichterit} + \text{Na-Disilikat} = Na_2Mg_2Si_6O_{15} + \text{Schmelze} + H_2O \quad (22)$$

geht diese Solidusparagenese direkt oberhalb I_6 in die Liquidusparagenese Hydromagnesiorichterit + $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ + Schmelze über. Die in dieser Paragenese auftretende Schmelze nimmt von dem singulären Punkt S_{13} bei 560°C/0.3kb ab eine Zusammensetzung innerhalb der Fläche $Na_2O.2MgO.4SiO_2$-$Na_2O.2SiO_2$-H_2O an, so daß sich bei weiter steigendem Druck die Zweiphasenparagenese Amphibol-Mischkristall + Schmelze ergibt. Da die genannte Fläche nur einen Teil der mit der Zusammensetzung der Amphibolreihe koplanaren Ebene Enstatit-Na-Disilikat-H_2O bildet, entsprechen die weiteren Phasenbeziehungen auf der Zusammensetzung der Phase $Na_2Mg_2Si_4O_{11}$ den schon auf der Zusammensetzung des Hydromagnesiorichterits diskutierten Schmelzenfeldern. Eine Ausnahme bildet lediglich der Hochtemperaturbereich, in dem sich die Na-reichere Pauschalzusammensetzung bemerkbar macht: Reaktion (15) verläuft von I_5 über S_1 hier nur noch bis zu dem singulären Punkt S_{14} bei 855°C/0.55 kb - ihr weiterer Verlauf zu höheren Temperaturen hin bis zu I_4 ist nicht mehr beobachtbar. Da schon bei S_{14} die Konode Forsterit-Schmelze in ihrer Projektion auf die wasserfreie Basis des quaternären Systems die Zusammensetzung $Na_2O.2MgO.4SiO_2$ erreicht, verlaufen auch die von S_{14} ausgehenden Grenzkurven zum Bereich der Primärkristallisation des Forsterits bei etwas niedrigeren Temperaturen als auf der Na-ärmeren Zusammensetzung $3Na_2O.10MgO.16SiO_2$.

Innerhalb des Stabilitätsfeldes der Phase $Na_2Mg_2Si_4O_{11}$ kristallisieren wiederum zusätzliche Phasen neben $Na_2Mg_2Si_4O_{11}$ aus. In diesem Falle lassen sie sich auf die metastabilen Äste der univarianten Reaktion (22) und (15) zurückführen: So treten bei 600°C/0.1kb und 625°C/0.1kb ca. 10 % Na-Disilikat + Amphibol auf, die sich als auf der Tieftemperaturseite der metastabilen Verlängerung von Reaktion (22) entstandene Phasen interpretieren lassen, während die ab 650°C/0.1kb in Mengen <5 % zu beobachtenden Amphibolphasen ein auf der Hochtemperaturseite von (22) mögliches Reaktionsprodukt darstellen können. In analoger Weise läßt sich von der unterhalb I_5 in der Größenordnung von 10 - 15 % auftretenden Vergesellschaftung von Forsterit, $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ und Glas annehmen, daß es sich hierbei um die auf der Hochtemperaturseite des metastabilen Astes von (15) entstandene Paragenese Forsterit + $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ + Schmelze handelt. Hier ist damit wiederum der Fall gegeben, daß die oberhalb der Schmelzkurve stabile Paragenese schon innerhalb des Stabilitätsfeldes eines wasserfreien Na-Mg-Silikates auftreten kann. Schließlich lassen sich die bei 1kb innerhalb des Schmelzenfeldes Amphibol-Mischkristall + Schmelze feststellbaren Phasen Forsterit und $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ als Phasen der Paragenese Forsterit + $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ + Schmelze erklären, die auf der Hochtemperaturseite der metastabilen Verlängerung von Reaktion (16) über I_5 hinaus entsteht.

Tabelle 24

Hydrothermal-Versuche auf der Zusammensetzung $Na_2O.2MgO.4SiO_2$

Abkürzungen:

HMR	= Hydromagnesiorichterit
A-MK	= Amphibol-Mischkristall
1:2:4	= Phase $Na_2Mg_2Si_4O_{11}$
1:2:6	= Phase $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$
Fo	= Forsterit
X	= "phyllosilikatähnliche" Phase
NS_2	= Phase $Na_2Si_2O_5$, Beta-Form
G	= Glas
M	= Oxid-Mischung
KT 850	= Phase $Na_2Mg_2Si_4O_{11}$ bei 850°C/1atm aus Glas $Na_2O.2MgO.4SiO_2$ trocken auskristallisiert

Ausgangsmaterial	P (Bar)	T (°C)	Dauer (h)	kondensierte Phasen (stabile Paragenese unterstrichen)
KT 850	100	600	215	1:2:4, A-MK, NS_2
KT 850	100	625	121	1:2:4, A-MK, G, NS_2
KT 850	100	650	215	1:2:4, A-MK, G
KT 850	100	700	215	1:2:4, A-MK, G
KT 850	100	750	215	1:2:4, A-MK, G
KT 850	100	775	99	1:2:4, G
KT 850	100	800	121	1:2:4
KT 850	100	825	234	1:2:4
KT 850	100	850	215	1:2:4, Fo, 1:2:6
KT 850	100	875	157	Fo, 1:2:6, G
KT 850	100	900	39	Fo, 1:2:6, G
KT 850	100	950	2	Fo, 1:2:6, G
KT 850	200	750	108	1:2:4, Fo, 1:2:6, G
KT 850	200	800	93	1:2:4, Fo, 1:2:6, G
KT 850	200	850	42	Fo, 1:2:6, G
KT 850	200	875	18	Fo, 1:2:6, G
KT 850	200	900	39	Fo, 1:2:6, G
KT 850	300	750	360	1:2:4, Fo, 1:2:6, G
KT 850	300	800	360	1:2:4, Fo, 1:2:6, G
KT 850	300	850	360	Fo, 1:2:6, G
KT 850	300	875	25	Fo, 1:2:6, G
KT 850	300	900	22	Fo, 1:2:6, G
KT 850	300	950	20	Fo, G
KT 850	500	600	148	HMR, G, X, NS_2
KT 850	500	650	148	A-MK, G, X, NS_2
KT 850	500	700	148	A-MK, G
KT 850	500	750	148	A-MK, G, 1:2:4
KT 850	500	800	148	A-MK, G, Fo, 1:2:6
KT 850	500	825	148	Fo, A-MK, G, 1:2:6
KT 850	500	850	148	Fo, 1:2:6, G

Fortsetzung Tabelle 24

Ausgangsmaterial	P (Bar)	T (°C)	Dauer (h)	kondensierte Phasen (stabile Paragenese unterstrichen)
KT 850	500	900	23	Fo, G
G	1000	550	245	HMR, G, X
G	1000	600	169	HMR, G
M	1000	650	136	A-MK, G
G	1000	700	197	A-MK, G
KT 850	1000	750	431	A-MK, G, Fo, 1:2:6
KT 850	1000	800	76	A-MK, G, Fo, 1:2:6
KT 850	1000	850	122	A-MK, G
KT 850	1000	880	87	A-MK, G
KT 850	1000	900	47	Fo, A-MK, G
KT 850	1000	930	43	Fo, A-MK, G
KT 850	1000	950	47	Fo, A-MK, G
KT 850	1000	970	21	Fo, A-MK, G
KT 850	1000	1000	19	Fo, G
KT 850	1500	1000	20	Fo, A-MK, G
G	2000	550	117	HMR, G, X
M	2000	550	596	HMR, G, X
G	2000	600	117	HMR, G
G	2000	600	69	HMR, G
G	2000	600	963	HMR, G
M	2000	600	69	HMR, G
M	2000	600	67	HMR, G
G	2000	600	43	HMR, G
G	2000	600	66	HMR, G
G	2000	600	50	HMR, G
G	2000	600	44	HMR, G
G	2000	650	118	A-MK, G
G	2000	650	503	A-MK, G
M	2000	700	110	A-MK, G
M	2000	750	74	A-MK, G
G	2000	800	74	A-MK, G
KT 850	2000	850	67	A-MK, G
KT 850	2000	900	23	A-MK, G
KT 850	2000	930	22	A-MK, G
KT 850	2000	950	19	Fo, A-MK, G
KT 850	2000	1000	21	Fo, A-MK, G
KT 850	3000	730	263	A-MK, G
KT 850	3000	800	372	A-MK, G
KT 850	3000	840	97	A-MK, G
KT 850	3000	950	21	A-MK, G
KT 850	3000	1000	18	Fo, A-MK, G
M	3500	700	717	A-MK, G
G	4000	700	722	A-MK, G
KT 850	4000	950	25	A-MK, G
KT 850	4000	980	27	Fo, A-MK, G
KT 850	4000	1000	22	Fo, A-MK, G
KT 850	5000	600	363	A-MK, G
KT 850	5000	700	321	A-MK, G
KT 850	5000	750	107	A-MK, G
KT 850	5000	800	72	A-MK, G

5.2.5. Das Stabilitätsfeld der Phase $Na_2MgSi_3O_8$

Für die Phase $Na_2MgSi_3O_8$ ist - ganz wie bei $Na_2MgSi_4O_{10}$ - die außerordentlich starke Druckabhängigkeit der thermischen Stabilitätsgrenzen bezeichnend. Dieses wasserfreie Na-Mg-Silikat ist maximal bis P_{H_2O} = 0.22 kb stabil. Weiteres gemeinsames Merkmal mit $Na_2MgSi_4O_{10}$ ist das Vorhandensein nur einer einzigen Schmelzkurve (Abb. 26). An seiner oberen thermischen Stabilitätsgrenze schmilzt $Na_2MgSi_3O_8$ inkongruent zu $Na_2Mg_2Si_4O_{11}$ + $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ + Schmelze:

$$Na_2MgSi_3O_8 = Na_2Mg_2Si_4O_{11} + Na_2Mg_2Si_6O_{15} + \text{Schmelze} \qquad (25).$$

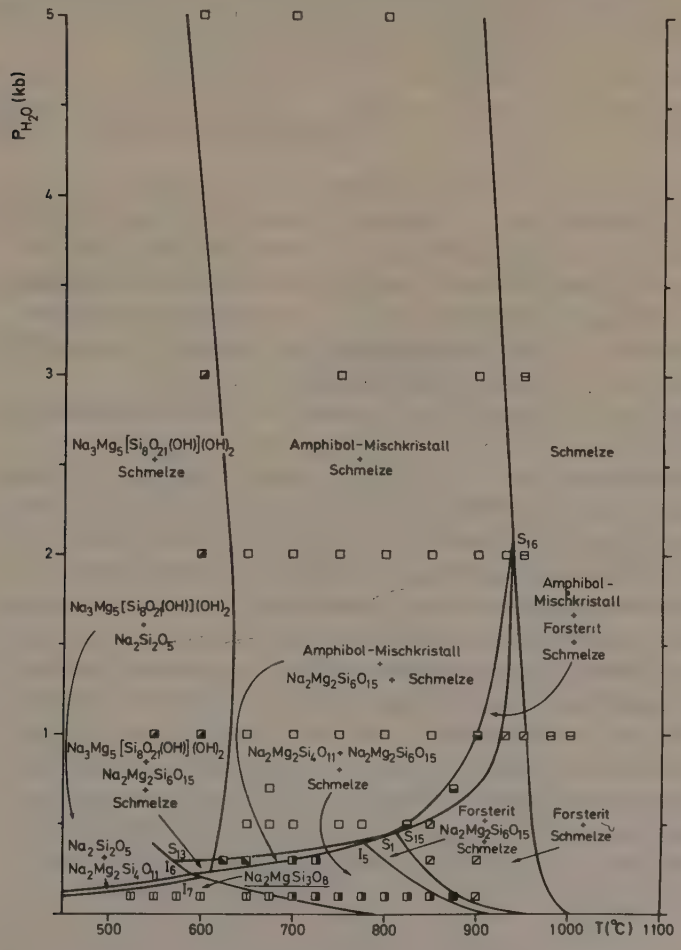

Abb. 26. Das Stabilitätsfeld der Phase $Na_2MgSi_3O_8$ für $P_{H_2O} = P_{gesamt}$.

Reaktion (25) setzt bei 785°C/1atm ein und verläuft mit negativer Steigung über 690°C/0.1kb bis zu dem das Stabilitätsfeld abschließenden invarianten Punkt I_7 bei 600°C/0.22kb (Abb. 25). In diesen Punkt mündet ebenfalls die untere thermische Stabilitätsgrenze, an der $Na_2MgSi_3O_8$ in die kristalline Zweiphasenparagenese $Na_2Mg_2Si_4O_{11}$ + Na-Disilikat abgebaut wird:

$$2\ Na_2MgSi_3O_8 = Na_2Mg_2Si_4O_{11} + Na_2Si_2O_5 \qquad (24).$$

Diese Solidusparagenese ist nur über einen ganz schmalen PT-Bereich hinweg stabil, da sie einerseits durch die zwischen I_7 und I_6 verlaufende univariante Reaktion:

$$Na_2Mg_2Si_4O_{11} + \text{Na-Disilikat} = Na_2Mg_2Si_6O_{15} + \text{Schmelze} \qquad (22)$$

durch die Liquidusparagenese $Na_2Mg_2Si_4O_{11}$ + $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ + Schmelze ersetzt wird, andererseits aber als Folge der in etwa parallel zu der univarianten Kurve (24) verlaufenden Abbaureaktion der Phase $Na_2Mg_2Si_4O_{11}$ durch die Zweiphasenparagenese Hydromagnesiorichterit + Na-Disilikat abgelöst wird. Durch die in I_5 einmündenden univarianten Kurven (18) und (16) wird die Liquidusparagenese $Na_2Mg_2Si_4O_{11}$ + $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ + Schmelze in die schon auf der Zusammensetzung $Na_2O.2MgO.4SiO_2$ diskutierten Paragenesen $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ + Amphibol-Mischkristall + Schmelze und $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ + Forsterit + Schmelze überführt. Dies ist auf die Tatsache zurückzuführen, daß die Zusammensetzung $Na_2O.MgO.3SiO_2$ ebenfalls von der Fläche Enstatit-Na-Disilikat-H_2O erfaßt wird. Infolgedessen bleiben auch mit steigendem Druck die Phasenbeziehungen auf beiden Pauschalzusammensetzungen identisch. Die Liquidusbeziehungen werden jedoch bei höheren Temperaturen erheblichen Veränderungen unterworfen: Reaktion (15) verläuft auf der Zusammensetzung der Phase $Na_2MgSi_3O_8$ nur noch bis zu dem singulären Punkt S_{15} bei 800°C/0.43kb, an dem der Bereich der Primärkristallisation des Forsterits erreicht wird. Die von diesem Punkt ausgehende Grenzkurve zur Sekundärkristallisation der Amphibolphasen endet mit

steigendem Druck schon an dem singulären Punkt S_{16} bei 935°C/2.1kb, an dem die Feldergrenze Forsterit/Amphibol auf der Liquidusfläche des quaternären Systems die Zusammensetzung $Na_2O.MgO.3SiO_2$ bei steigendem Druck überquert. Innerhalb des Stabilitätsfeldes zusätzlich neben $Na_2MgSi_3O_8$ kristallisierende Phasen lassen sich der metastabilen Reaktion (22) zuordnen: Bei 0.1kb ergeben sich als metastabile Produkte bis zu einer Maximaltemperatur von 600°C $Na_2Mg_2Si_4O_{11}$ + Na-Disilikat, ab 600°C/0.1kb dann $Na_2Mg_2Si_4O_{11}$, $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ und Glas, also die auf der Hochtemperaturseite von (22) erzeugte Liquidusparagenese $Na_2Mg_2Si_4O_{11}$ + $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ + Schmelze - wiederum ein Beispiel für den bei den wasserfreien Na-Mg-Silikaten zu beobachtenden metastabilen Schmelzvorgang. Bei 0.5kb macht sich die metastabile Verlängerung von Reaktion (6) über den invarianten Punkt I_5 hinaus bemerkbar (vergl. Tabelle 25).

Tabelle 25

Hydrothermal-Versuche auf der Zusammensetzung $Na_2O.MgO.3SiO_2$

Abkürzungen:	HMR	= Hydromagnesiorichterit
	A-MK	= Amphibol-Mischkristall
	1:1:3	= Phase $Na_2MgSi_3O_8$
	1:2:4	= Phase $Na_2Mg_2Si_4O_{11}$
	1:2:6	= Phase $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$
	Fo	= Forsterit
	X	= "phyllosilikatähnliche" Phase
	NS_2	= Phase $Na_2Si_2O_5$, Beta-Form
	G	= Glas
	M	= Oxid-Mischung
	KT 700	= Phase $Na_2MgSi_3O_8$ bei 700°C/1atm aus Glas $Na_2O.MgO.3SiO_2$ trocken auskristallisiert

Fortsetzung Tabelle 25

Ausgangsmaterial	P (Bar)	T (°C)	Dauer (h)	kondensierte Phasen (stabile Paragenese untertrichen)
KT 700	100	525	149	1:1:3, 1:2:4, NS_2
KT 700	100	550	215	1:1:3, 1:2:4, NS_2
KT 700	100	575	64	1:1:3, 1:2:4, NS_2
KT 700	100	600	215	1:1:3, 1:2:4, NS_2
KT 700	100	650	215	1:1:3, 1:2:4, 1:2:6, G
KT 700	100	675	142	1:1:3, 1:2:4, 1:2:6, G
KT 700	100	700	215	1:2:4, 1:2:6, G
KT 700	100	725	198	1:2:4, 1:2:6, G
KT 700	100	750	215	1:2:4, 1:2:6, G
KT 700	100	775	99	1:2:4, 1:2:6, G
KT 700	100	800	121	1:2:4, 1:2:6, G
KT 700	100	825	234	1:2:4, 1:2:6, G
KT 700	100	850	215	1:2:4, 1:2:6, G
KT 700	100	875	157	Fo, 1:2:6, G
KT 700	100	900	26	Fo, G
KT 700	300	625	119	A-MK, 1:2:6, G
KT 700	300	650	63	A-MK, 1:2:6, G
KT 700	300	700	321	1:2:4, 1:2:6, G, A-MK
KT 700	300	725	92	1:2:4, 1:2:6, G
KT 700	300	850	42	Fo, G
KT 700	300	900	39	Fo, G
KT 700	500	650	65	A-MK, G, 1:2:6
KT 700	500	675	27	A-MK, G, 1:2:6
KT 700	500	700	181	A-MK, G, 1:2:6
KT 700	500	750	360	A-MK, G, 1:2:6
KT 700	500	775	37	A-MK, G, 1:2:6, Fo
KT 700	500	825	19	Fo, A-MK, G
KT 700	500	850	360	Fo, G
KT 700	700	675	122	A-MK, G, 1:2:6
KT 700	700	875	122	Fo, A-MK, G
KT 700	1000	550	360	HMR, G, X, NS_2
KT 700	1000	600	230	HMR, G
KT 700	1000	650	421	A-MK, G
G	1000	700	197	A-MK, G
M	1000	750	431	A-MK, G
KT 700	1000	800	76	A-MK, G
KT 700	1000	850	122	A-MK, G
KT 700	1000	900	47	Fo, A-MK, G
KT 700	1000	930	27	Fo, G
KT 700	1000	950	96	Fo, G
KT 700	1000	980	23	G
KT 700	1000	1000	22	G, X
M	2000	600	132	HMR, G
G	2000	650	143	A-MK, G
G	2000	700	110	A-MK, G
KT 700	2000	750	74	A-MK, G
KT 700	2000	800	63	A-MK, G
KT 700	2000	850	67	A-MK, G, X

Fortsetzung Tabelle 25

Ausgangsmaterial	P (Bar)	T (°C)	Dauer (h)	kondensierte Phasen (stabile Paragenese unterstrichen)
KT 700	2000	900	49	A-MK, G
KT 700	2000	930	21	A-MK, G
KT 700	2000	950	65	G
KT 700	3000	600	47	HMR, G
KT 700	3000	750	761	A-MK, G
KT 700	3000	850	83	A-MK, G
KT 700	3000	900	46	A-MK, G
KT 700	3000	950	21	G
KT 700	5000	600	363	A-MK, G
G	5000	700	321	A-MK, G
KT 700	5000	800	72	A-MK, G

5.2.6. Das Stabilitätsfeld der Phase $Na_4Mg_3Si_5O_{15}$

Im Vergleich zu den relativen komplexen Phasenbeziehungen auf den Zusammensetzungen der Si-reicheren H_2O-freien Na-Mg-Silikate erscheinen die Stabilitätsbeziehungen der Phase $Na_4Mg_3Si_5O_{15}$ wesentlich einfacher (Abb. 27) - eine Folge der Tatsache, daß auf der Zusammensetzung $2Na_2O.3MgO.5SiO_2$ unter Hydrothermalbedingungen nur drei sich in einem invarianten Punkt schneidende univariante Reaktionen in Erscheinung treten (Abb. 28). $Na_4Mg_3Si_5O_{15}$ gehört wiederum zu den wasserfreien Na-Mg-Silikaten, die zwei Schmelzkurven aufweisen. Obere und untere thermische Stabilitätsgrenze sind dabei in etwa gleichem Maße vom Druck abhängig, so daß sich ein nahezu symmetrischer Stabilitätsbereich ergibt.

An seiner oberen thermischen Stabilitätsgrenze schmilzt $Na_4Mg_3Si_5O_{15}$ inkongruent zu Forsterit + Schmelze:

$$Na_4Mg_3Si_5O_{15} = \text{Forsterit} + \text{Schmelze} \qquad (33).$$

Reaktion (33) verläuft mit negativer Steigung vom Schmelzpunkt 860°C/1atm über 810°C/0.1kb und 720°C/1kb bis zu dem invarianten Punkt I_{10} bei 700°C/1.8kb (Abb. 28) und trifft hier auf die zweite Schmelzkurve mit positiver Steigung. Entlang dieser unteren thermischen Stabilitätsgrenze reagiert die Phase $Na_4Mg_3Si_5O_{15}$ bei 645°C/1kb zu Amphibol-Misch-

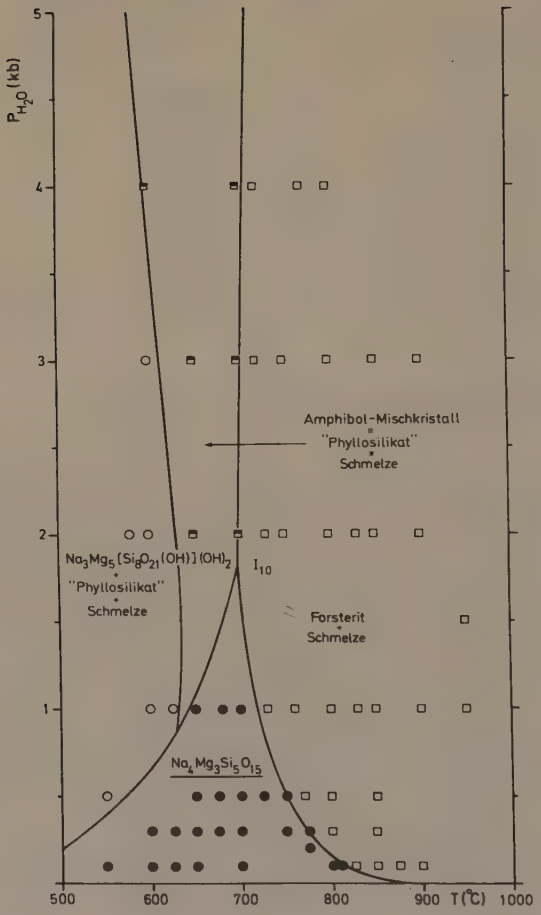

Abb. 27. Das Stabilitätsfeld der Phase $Na_4Mg_3Si_5O_{15}$ für $P_{H_2O} = P_{gesamt}$.

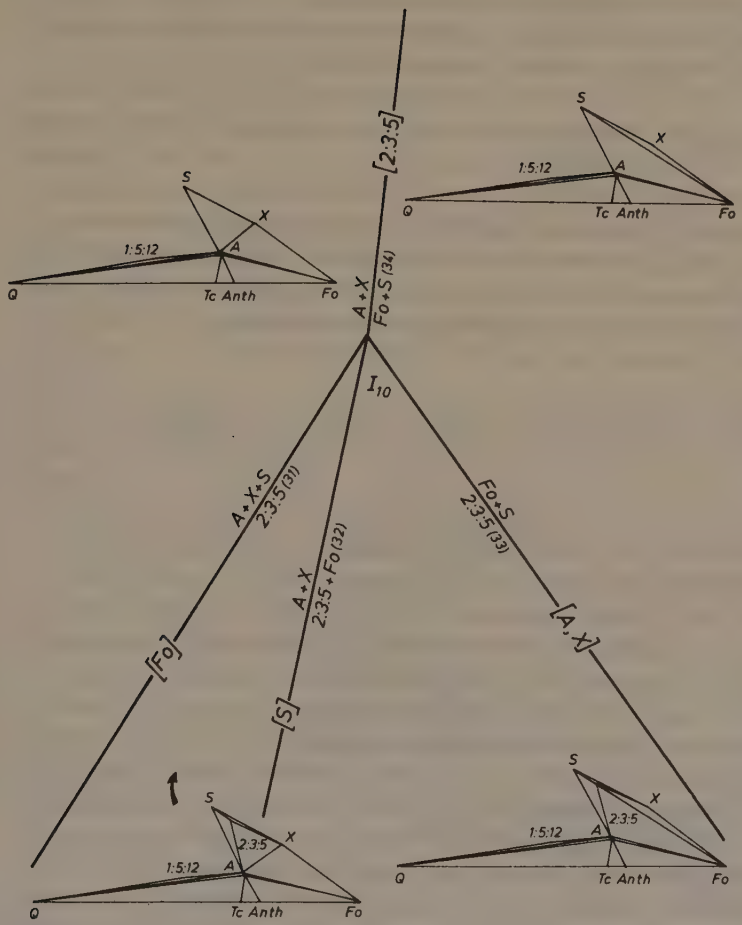

Abb. 28. Schreinemakers-Analyse des invarianten Punktes I_{10} bei 700°C/1.8kb. Abkürzungen der koexistierenden Phasen: A = Amphibol-Mischkristall, X = "phyllosilikatähnliche" Phase unbekannter Zusammensetzung, 2:3:5 = $Na_4Mg_3Si_5O_{15}$, Fo = Forsterit, S = Schmelze.

kristall + "Phyllosilikat" + Schmelze bzw. nach Erreichen der oberen thermischen Stabilitätsgrenze der Phase $Na_3Mg_5[Si_8O_{21}(OH)](OH)_2$ ab 630°C/0.9kb zu Hydromagnesiorichterit + "Phyllosilikat" + Schmelze:

$$Na_4Mg_3Si_5O_{15} + H_2O = \text{Amphibol} + \text{"Phyllosilikat"} + \text{Schmelze} \quad (31).$$

Oberhalb I_{10} verschwindet die Liquidusparagenese Amphibol-Mischkristall + "Phyllosilikat" + Schmelze entlang einer fast nur temperaturabhängigen Grenzkurve bei 805°C/3kb und 810°C/4kb. Nach der Schreinemakers-Analyse (Abb. 28) ist dieser Übergang auf die univariante Reaktion:

$$\text{Amphibol-Mischkristall} + \text{"Phyllosilikat"} = \text{Forsterit} + \text{Schmelze} + H_2O \quad (34)$$

zurückzuführen, so daß theoretisch die Zusammensetzung der unbekannten "phyllosilikatähnlichen" Phase X in der Projektion auf die H_2O-freie Basis des quaternären Systems auf die Verlängerung der Verbindungslinie Amphibol-Mischkristall-$Na_4Mg_3Si_5O_{15}$ über letztere Phase hinaus fallen sollte. Da sich entlang der Kurve (34) mit steigendem Druck die Zusammensetzung des koexistierenden Amphibols etwas in Richtung auf Na-ärmere Mischkristalle hin verändert, müßte eigentlich die Phase X gleichzeitig etwas Si-reicher werden. Nach dem experimentellen Befund wäre demnach mit einer gewissen Mischbarkeit der unbekannten Phase X zu rechnen.
Metastabile Kristallisation von Paragenesen sowie durch inkongruente Löslichkeit der Phase $Na_4Mg_3Si_5O_{15}$ bedingtes Auftreten zusätzlicher Phasen treten innerhalb des Stabilitätsbereiches der Phase $Na_4Mg_3Si_5O_{15}$ deutlich hervor: So bewirkt die metastabile Verlängerung von Reaktion (34) über I_{10} hinaus, daß selbst noch bei einem Druck von 0.1 kb ca. 5 % Forsterit + Glas 110°C unterhalb der stabilen Schmelzkurve auftreten können. Mit steigendem Druck treten durch die inkongruente Löslichkeit von $Na_4Mg_3Si_5O_{15}$ verursachte Phänomene in den Vordergrund. Innerhalb des Feldes Forsterit + Schmelze sind oberhalb I_{10} zusätzliche Amphibolphasen zu beobachten, die der stabilen Paragenese Forsterit + Amphibol-Misch-

kristall + Schmelze zugeordnet werden können. Auf der Tieftemperaturseite von (34) macht sich oberhalb der Reaktion (31) die Löslichkeit nicht bemerkbar, da hier eine geringfügige Verarmung des Bodenkörpers an Na wiederum nur die sowieso schon feststellbare Liquidusparagenese Amphibol + "Phyllosilikat" + Schmelze sichtbar machen würde. Aus dem Auftreten von "Phyllosilikat" und Glas unterhalb der univarianten Kurve (31) läßt sich jedoch eine entsprechende Veränderung des Bodenkörpers der Probe ableiten, da durch (31) auf etwas Na-ärmeren Pauschalzusammensetzungen als $2Na_2O.3MgO.5SiO_2$ die stabile Liquidusparagenese $Na_4Mg_3Si_5O_{15}$ + "Phyllosilikat" + Schmelze erzeugt wird.

Tabelle 26

Hydrothermal-Versuche auf der Zusammensetzung $2Na_2O.3MgO.5SiO_2$

Abkürzungen:

HMR	= Hydromagnesiorichterit
A-MK	= Amphibol-Mischkristall
2:3:5	= Phase $Na_4Mg_3Si_5O_{15}$
Fo	= Forsterit
X	= "phyllosilikatähnliche" Phase
NS	= Phase Na_2SiO_3
G	= Glas
KT 800	= Phase $Na_4Mg_3Si_5O_{15}$ bei 800°C/1atm aus Glas $2Na_2O.3MgO.5SiO_2$ trocken auskristallisiert

Ausgangsmaterial	P (Bar)	T (°C)	Dauer (h)	kondensierte Phasen (stabile Paragenese unterstrichen)
KT 800	100	550	215	2:3:5, NS, G
KT 800	100	600	215	2:3:5, NS, G
KT 800	100	625	121	2:3:5
KT 800	100	650	215	2:3:5
KT 800	100	700	215	2:3:5, Fo
KT 800	100	800	121	2:3:5, Fo, G
KT 800	100	810	47	2:3:5, Fo, G
KT 800	100	825	234	Fo, G, 2:3:5
KT 800	100	850	215	Fo, G, 2:3:5
KT 800	100	875	157	Fo, G, 2:3:5
KT 800	100	900	39	Fo, G
KT 800	200	775	19	2:3:5, Fo, G
KT 800	300	600	360	2:3:5, G, A-MK
KT 800	300	625	98	2:3:5, A-MK, G
KT 800	300	650	73	2:3:5, A-MK, G
KT 800	300	675	27	2:3:5, A-MK, Fo, G

Fortsetzung Tabelle 26

Ausgangsmaterial	P (Bar)	T (°C)	Dauer (h)	kondensierte Phasen (stabile Paragenese unterstrichen
KT 800	300	700	181	2:3:5, Fo, G
KT 800	300	750	360	2:3:5, Fo, G
KT 800	300	775	112	2:3:5, Fo, G
KT 800	300	800	360	Fo, G, 2:3:5
KT 800	300	850	49	Fo, G, 2:3:5
KT 800	500	550	148	HMR, X, G, 2:3:5, NS
KT 800	500	580	93	2:3:5, HMR, X, G, NS
KT 800	500	600	148	2:3:5, HMR, G, NS
KT 800	500	650	148	2:3:5, A-MK, G
KT 800	500	675	74	2:3:5, A-MK, Fo
KT 800	500	700	148	2:3:5, A-MK, Fo
KT 800	500	725	49	2:3:5, Fo, G
KT 800	500	750	148	2:3:5, Fo, G
KT 800	500	770	61	Fo, G, 2:3:5
KT 800	500	800	61	Fo, G, 2:3:5
KT 800	500	850	148	Fo, G
KT 800	1000	550	360	HMR, X, G, 2:3:5, NS
KT 800	1000	600	230	HMR, X, G, 2:3:5
KT 800	1000	625	230	HMR, X, G, 2:3:5
KT 800	1000	650	230	2:3:5, X, A-MK, Fo, G
KT 800	1000	680	96	2:3:5, A-MK, Fo, G
KT 800	1000	700	197	2:3:5, A-MK, Fo, G
KT 800	1000	730	76	Fo, G, 2:3:5, A-MK
KT 800	1000	750	431	Fo, G, 2:3:5, A-MK
KT 800	1000	800	76	Fo, G, 2:3:5, A-MK
KT 800	1000	800	62	Fo, G, 2:3:5
KT 800	1000	850	122	Fo, G
KT 800	1000	900	47	Fo, G
KT 800	1000	950	96	Fo, G
KT 800	1500	950	23	Fo, G
KT 800	2000	580	147	HMR, X, G, 2:3:5, Fo
KT 800	2000	600	132	HMR, X, G, 2:3:5, Fo
KT 800	2000	650	143	A-MK, X, G, 2:3:5, Fo
KT 800	2000	700	110	Fo, G, A-MK, X, 2:3:5
KT 800	2000	730	48	Fo, G, 2:3:5, A-MK
KT 800	2000	750	74	Fo, G, 2:3:5, A-MK
KT 800	2000	800	74	Fo, G, 2:3:5, A-MK
KT 800	2000	830	49	Fo, G
KT 800	2000	850	67	Fo, G
KT 800	2000	900	26	Fo, G
KT 800	3000	600	622	HMR, X, G, 2:3:5
KT 800	3000	650	622	A-MK, X, G, 2:3:5, Fo
KT 800	3000	700	263	A-MK, X, G, 2:3:5, Fo
KT 800	3000	720	97	Fo, G, 2:3:5, A-MK
KT 800	3000	750	761	Fo, G, A-MK, 2:3:5
KT 800	3000	800	372	Fo, G
KT 800	3000	850	97	Fo, G
KT 800	3000	900	28	Fo, G
KT 800	4000	600	621	A-MK, X, G
KT 800	4000	700	722	A-MK, X, G
KT 800	4000	720	110	Fo, G, X, A-MK
KT 800	4000	750	72	Fo, G, A-MK
KT 800	4000	770	76	Fo, G
KT 800	4000	800	49	Fo, G

6. Die Kompatibilitätsbeziehungen innerhalb des Si-reichen Teils des Systems Na_2O-MgO-SiO_2-H_2O oberhalb 600°C bei 0.1 kb, 1 kb und 5 kb P_{H_2O}

Die Stabilitätsbeziehungen der Amphibolphasen und der wasserfreien Na-Mg-Silikate lassen eine charakteristische Entwicklung der Kompatibilitätsbeziehungen in Abhängigkeit vom Druck erkennen, die in der Folge an Hand von isobaren TX-Schnitten und der Topologie der Liquidusfläche bei P_{H_2O} = 0.1 kb, 1 kb und 5 kb diskutiert wird.
In diesem Zusammenhang muß darauf hingewiesen werden, daß die Darstellung der Liquidusfläche des quaternären Systems keinen Anspruch auf größte Genauigkeit erheben kann, da die entsprechenden Phasendiagramme mit Hilfe isobarer TX-Schnitte mit nur relativ wenigen Durchstoßpunkten in den Na-reichen Abschnitten sowie der nicht lückenlos gesicherten Liquidusbeziehungen der ternären Randsysteme SiO_2-Mg_2SiO_4-H_2O und Na_2O-SiO_2-H_2O konstruiert worden sind. Sie beinhalten notwendigerweise gewisse Fehler hinsichtlich der Lage von Reaktionspunkten und Feldergrenzen auf den Liquidusflächen. Weiterhin wird aus Gründen der Praktikabilität das quaternäre System wie ein kondensiertes ternäres System behandelt - die Teilnahme der im Überschuß vorhandenen H_2O-Gasphase am Gleichgewicht wird (wie schon im Abschnitt 5) nicht ausdrücklich erwähnt.
Dieses Verfahren ist jedoch nur auf den Si-reichen Teil des quaternären Systems anwendbar, da nur in diesem Bereich die Existenz einer überwiegend aus H_2O bestehenden Gasphase gesichert ist. Außerhalb dieses nur einen kleinen Teil des Tetraeders Na_2O-MgO-SiO_2-H_2O erfassenden Teilvolumens liegen die Zusammensetzungen der koexistierenden Gasphasen nicht mehr ausschließlich am H_2O-Pol. Ihre genauen Zusammensetzungen sind jedoch ebenso unbekannt wie die Dimension des allmählich mit steigendem Druck vom Na_2O-Pol in das quaternäre System vorrückenden Teilvolumens der fluiden Phasen. In den Phasendiagrammen werden wegen dieser Unsicherheiten die Na-reichen Gas- bzw. fluiden Phasen nicht berücksichtigt.

Der Diskussion der Phasenbeziehungen innerhalb des quaternären Systems werden die für diese Betrachtung relevanten Solidus- und Liquidusbeziehungen der Randsysteme vorangestellt.

6.1. Die Phasenbeziehungen innerhalb des Randsystems SiO_2-Mg_2SiO_4-H_2O

Das System SiO_2-Mg_2SiO_4-H_2O erfaßt eine Reihe von Phasen, die wegen ihres Auftretens als gesteinsbildende Minerale von großer petrologischer Bedeutung sind. Für die Phasenbeziehungen innerhalb des Si-reichen Teils des Systems Na_2O-MgO-SiO_2-H_2O bei Temperaturen oberhalb 600°C und P_{H_2O} = 0.1 - 5 kb spielen dabei aufgrund ihrer Stabilitätsbeziehungen die SiO_2-Modifikationen Quarz, Tridymit und Cristobalit, der Talk $Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2$, der Anthophyllit $Mg_7[Si_8O_{22}](OH)_2$, die $MgSiO_3$-Modifikationen Ortho- und Protoenstatit und schließlich der Forsterit Mg_2SiO_4 eine Rolle.

Da bislang ein umfassender Überblick über die Kompatibilitätsbeziehungen des Systems SiO_2-Mg_2SiO_4-H_2O in der Literatur noch nicht vorliegt, ist in Abb. 29 der Versuch einer Zusammenstellung mit Hilfe isobarer TX-Schnitte für P_{H_2O} = 1 kb und P_{H_2O} = 5 kb unternommen worden. In wesentlichen Punkten fußt diese Darstellung auf unveröffentlichen experimentellen Ergebnissen, die von F. Seifert (persönliche Mitteilung 1973) zur Verfügung gestellt wurden.

Für die Liquidusbeziehungen des Systems sind die oberen Stabilitäten der SiO_2-Phasen von entscheidender Bedeutung, da diese sich unter Hydrothermalbedingungen in charakteristischer Weise verändern. Nach Ostrovsky (1966) verläuft im binären System SiO_2-H_2O die Schmelzkurve des Cristobalits bei H_2O-Überschuß vom Schmelzpunkt 1713°C/1 atm mit deutlich negativer Steigung bis zu einem invarianten Punkt bei 1380°C/ 0.32 kb, in den mit ebenfalls negativer Steigung die Umwandlungskurve Tridymit/Cristobalit einmündet, die bei 1470°C/ 1 atm ihren Ursprung hat. Dadurch wird das Stabilitätsfeld des Cristobalits bei H_2O-Überschuß auf einen kleinen zwickelförmigen Bereich eingeschränkt, der den Cristobalit als typische Niederdruckphase ausweist. Oberhalb des invarianten Punktes Cristobalit, Tridymit, Schmelze, Gas ist dann nur Tridymit zur Koexistenz mit einer wassergesättigten SiO_2-Schmelze befähigt. Die Schmelzkurve dieser Phase wird mit steigendem Druck zunehmend steiler und endet an einem zweiten invarianten Punkt des Systems SiO_2-H_2O bei 1160°C/ 1.36 kb.

Hier trifft sie auf die eine positive Steigung aufweisende Umwandlungskurve Quarz/Tridymit, die von 867°C/1 atm ausgeht und im letzten Drittel ihres Verlaufs bei höherem Druck eine immer deutlicher werdende Druckabhängigkeit der Phasenumwandlung erkennen läßt. Bei 1 kb findet diese bei 1050°C statt. Der Schmelzpunkt des Tridymits liegt bei diesem Druck bei 1200°C (Ostrovsky 1966). Oberhalb 1.36 kb existiert dann nur noch Quarz als stabile SiO_2-Phase. Angaben von Kennedy, Wasserburg, Heard und Newton (1962) über einen zweiten kritischen Endpunkt des Systems SiO_2-H_2O bei 1080°C/ 9.7 kb sind inzwischen von Stewart (1967) etwas korrigiert worden: Demnach verläuft die Schmelzkurve über 1130°C/ 2 kb und 1065°C/ 5 kb und von hier an als fast druckunabhängige Reaktion noch mindestens bis zu 1055°C/ 10 kb.

Eine sehr wichtige Rolle für die Liquidusbeziehungen innerhalb des Systems SiO_2-Mg_2SiO_4-H_2O spielt ferner das Schmelzverhalten des Enstatits. Kushiro, Yoder und Nishikawa (1968) haben nachgewiesen, daß der Enstatit unter Hydrothermalbedingungen bis mindestens 30 kb an seiner oberen thermischen Stabilitätsgrenze noch inkongruent zu Forsterit + Schmelze schmilzt. Infolgedessen bleibt das für das System SiO_2-Mg_2SiO_4 bei Atmosphärendruck charakteristische Peritektikum (Bowen und Andersen 1914) auch bei hohem Wasserdruck erhalten. In Abb. 29 ist die Peritektikaltemperatur mit 1530°C/ 1 kb und 1440°C/ 5 kb entsprechend der von Kushiro, Yoder und Nishikawa (1968) angegebenen Schmelzkurve eingezeichnet, obwohl nach Warner (1973) der Schmelzpunkt des Enstatits bei P_{H_2O} = 10kb mit 1315°C ca. 45°C niedriger liegt (und somit auch eine Verschiebung der Schmelzkurve bei 5 kb nicht ausgeschlossen werden kann).

Im Druckbereich bis 5 kb ist von den Enstatit-Modifikationen nur der Protoenstatit zur Koexistenz mit wassergesättigten Schmelzen befähigt, da die Reaktion Orthoenstatit=Protoenstatit die Enstatit-Schmelzkurve erst bei wesentlich höherem Druck schneidet. Die von Anastasiou und Seifert (1972) sehr genau bestimmte Umwandlungskurve verläuft innerhalb des im Rahmen dieser Arbeit diskutierten PT-Bereichs als Gerade von 985°C/ 1 atm über 1030°C/ 1 kb bis 1220°C/ 5 kb.

Über den Forsterit liegen hinsichtlich seines Schmelzpunktes unter Hydrothermalbedingungen nur sehr spärliche Daten vor. Sclar, Garrison und Stewart (1968) geben für die Reaktion:

Forsterit + H_2O = Schmelze

1330°C/ 20 kb an. Dagegen schmilzt nach Kushiro (1969) unter diesen Druckbedingungen Forsterit erst bei 1410°C. Damit steht in dem Druckbereich 1 atm - 20 kb einer Schmelzpunkterniedrigung von ca. 530°C beim Forsterit nur eine solche von ca. 160°C beim Enstatit gegenüber. Die Lage des Peritektikum ändert sich in diesem Druckbereich nur geringfügig: Bei P_{H_2O} = 10 kb ist der im H_2O-freien System bei 1 atm bei 32.5 Gew.% SiO_2 liegende Reaktionspunkt auf 35.5 Gew.% SiO_2 vorgerückt (Warner 1973), bei 20 kb P_{H_2O} befindet er sich dann schließlich auf der Zusammensetzung 37 Gew.% SiO_2, 63 Gew.% Mg_2SiO_4 (Kushiro 1969).
Im Gegensatz zum Mg-reichen Teil des Systems SiO_2-Mg_2SiO_4-H_2O machen sich im Liquidusbereich des Si-reichen Teils einschneidende Veränderungen bemerkbar. Die drastische Schmelzpunktniedrigung der SiO_2-Phasen mit steigendem Wasserdruck verursacht eine Verschiebung des Eutektikum in Richtung auf den SiO_2-Pol hin, allerdings werden über die genaue Lage des eutektischen Punktes in der Literatur unterschiedliche Angaben gemacht. Nach Kushiro (1969) findet die eutektikale Reaktion:

Enstatit + Quarz + H_2O = Schmelze

bei 980°C/ 20 kb auf einer Zusammensetzung 86 Gew.% SiO_2, 14 Gew.% Mg_2SiO_4 statt. Demgegenüber gibt Warner (1973) eine Zusammensetzung von 98 Gew.% SiO_2 schon bei 1035°C/ 10 kb P_{H_2O} an. Den Warnerschen Daten ist in diesem Fall größeres Gewicht beizumessen, da aus den experimentellen Angaben hervorgeht, daß das Eutektikum systematisch auskartiert worden ist. Aus diesem Grund ist auch die Konfiguration der Enstatit- und Quarzliquidi in Abb. 29 in Anlehnung an Warner (1973) gezeichnet worden. Hinsichtlich des Quarzliquidus ist dabei von der Annahme ausgegangen worden, daß die Mischungslücke zwischen zwei Silikatschmelzen - wie sie von Greig (1927) für

das H_2O-freie System bei Atmosphärendruck beschrieben wird - unter Hydrothermalbedingungen nicht mehr vorhanden ist.

Lage und Temperatur des Eutektikum müssen mangels experimenteller Angaben in der Literatur abgeschätzt werden. Bezüglich der Temperatur erscheint die Annahme sinnvoll, daß sie bei P_{H_2O} = 5 kb analog den Verhältnissen bei 10 kb mit 20°C nur geringfügig unter dem Schmelzpunkt des Quarzes liegen könnte, da Enstatit und Quarz in dem Druckbereich 2 - 20 kb eine etwa gleiche Druckabhängigkeit des Schmelzgleichgewichtes erkennen lassen: Einer durchschnittlichen Schmelzpunkterniedrigung des Enstatits von ca. 200°C entspricht eine solche von 110°C beim Quarz. Die für P_{H_2O} = 1 kb mit 1180°C in Abb. 29 angenommene Temperatur darf dagegen nur als Maximalwert aufgefaßt werden. Die von Clarke und Fyfe (1961) für diesen Druck auf Serpentin-Zusammensetzung ermittelte Solidustemperatur von 1300°C ist im Rahmen dieser Betrachtung nicht relevant, da der verwendete natürliche Serpentin nach den Versuchsergebnissen mit seiner Zusammensetzung nicht mehr nur dem System SiO_2-Mg_2SiO_4-H_2O zuzuordnen ist.
Weiterhin ist bislang die Lage des eutektischen Punktes bei P_{H_2O} = 1 kb und P_{H_2O} = 5 kb nicht bekannt. Die in Abb. 29 mit 93 Mol% SiO_2 angegebene Position für P_{H_2O} = 5 kb kommt angesichts der Lage bei 10 kb (Warner 1973) den tatsächlichen Verhältnissen vermutlich recht nahe, während der auf 79 Mol % bei P_{H_2O} = 1 kb extrapolierte Wert mit Vorbehalt aufzufassen ist.
Der Subsolidusbereich des Systems SiO_2-Mg_2SiO_4-H_2O wird durch Reaktionen gekennzeichnet, die sich aus den Stabilitätsbeziehungen der bei tieferen Temperaturen neben den Phasen Quarz, Enstatit und Forsterit zusätzlich auftretenden wasserhaltigen Phasen Anthophyllit und Talk ergeben. Diese von Greenwood (1963) bestimmten Reaktionen sind von F. Seifert im Rahmen einer Revision der Anthophyllit-Stabilität experimentell überprüft worden (persönliche Mitteilung 1973). Nach diesen bisher unveröffentlichten Ergebnissen sind die Greenwoodschen Daten in erheblichem Maße korrekturbedürftig:

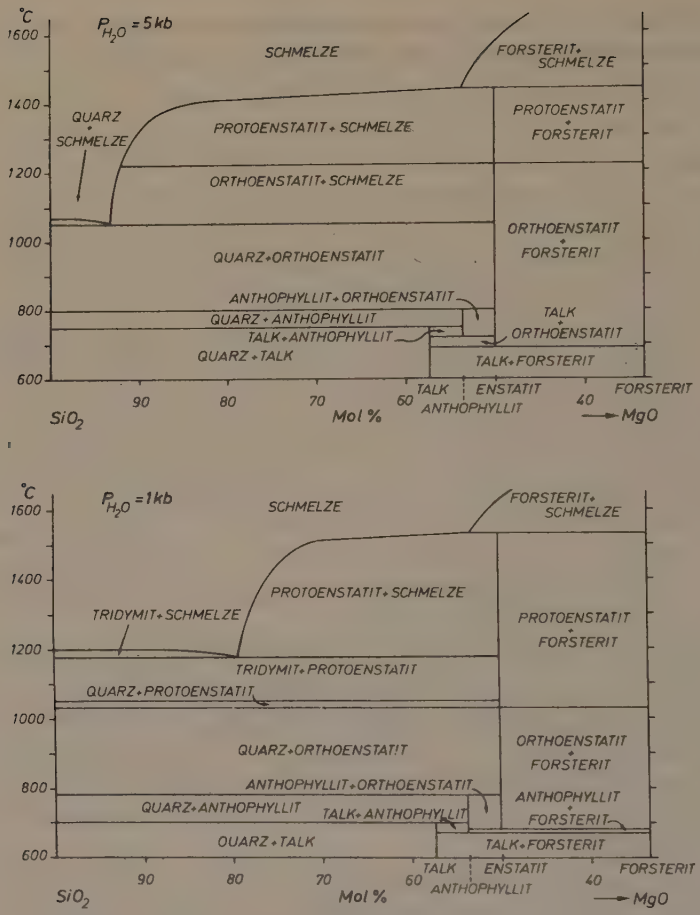

Abb. 29. Die Phasenbeziehungen innerhalb des Systems SiO_2-Mg_2SiO_4-H_2O oberhalb 600°C bei P_{H_2O} = 1 kb und P_{H_2O} = 5 kb.

Der Talk wird an seiner oberen thermischen Stabilitätsgrenze bei 700°C/ 1 kb und 750°C/ 5 kb zu Anthophyllit und Quarz abgebaut:

$$7\ Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2 = 3\ Mg_7[Si_8O_{22}](OH)_2 + 4\ SiO_2 + 4\ H_2O.$$

Der thermisch stabilere Anthophyllit reagiert bei 780°C/ 1 kb und 800°C/ 5 kb zu Enstatit und Quarz:

$$Mg_7[Si_8O_{22}](OH)_2 = 7\ MgSiO_3 + SiO_2 + H_2O.$$

An seiner unteren thermischen Stabilitätsgrenze zerfällt der Anthophyllit im Niederdruckbereich in Forsterit und Talk:

$$5\ Mg_7[Si_8O_{22}]\ (OH)_2 + 4\ H_2O = 4\ Mg_2SiO_4 + 9\ Mg_3\ [Si_4O_{10}](OH)_2.$$

Diese Reaktion verläuft von 670°C/ 1 kb mit steigendem Druck bis zu einem invarianten Punkt bei ca. 685°C/ 4.5 kb, an dem Forsterit, Enstatit, Anthophyllit, Talk und Gas koexistieren. An diesem Reaktionspunkt ändert sich die für die untere Stabilitätsgrenze des Anthophyllits gültige Abbaureaktion:
Mit steigendem Druck reagiert Anthophyllit zu Talk und Enstatit:

$$Mg_7[Si_8O_{22}]\ (OH)_2 = Mg_3\ [Si_4O_{10}]\ (OH)_2 + 4\ MgSiO_3.$$

Bei 5 kb findet diese Reaktion bei 720°C statt.
Der invariante Punkt bedingt auch einen Wechsel in den Reaktionen, die die untere Stabilität des Enstatits definieren. Bei 680°C/ 1 kb reagiert Enstatit zu Anthophyllit und Forsterit:

$$9\ MgSiO_3 + H_2O = Mg_2SiO_4 + Mg_7\ [Si_8O_{22}](OH)_2.$$

Bei 690°C/ 5 kb treten jedoch Forsterit und Talk als Abbauparagenese auf:

$$5\ MgSiO_3 + H_2O = Mg_2SiO_4 + Mg_3\ [Si_4O_{10}](OH)_2.$$

In Abb. 29 sind die bei noch niedrigeren tieferen Temperaturwerten den Subsolidusbereich kennzeichnenden Paragenesen nicht mehr berücksichtigt worden, da der Temperaturbereich unterhalb 600°C in der vorliegenden Arbeit nicht untersucht worden ist.

6.2. Die Phasenbeziehungen innerhalb des Randsystems Na_2O-SiO_2-H_2O

Dem umfangreichen Datenmaterial über das Randsystem SiO_2-Mg_2SiO_4-H_2O stehen nur spärliche Informationen über das Randsystem Na_2O-SiO_2-H_2O gegenüber, so daß über die Phasenbeziehungen innerhalb dieses Systems in Abhängigkeit von Druck und Temperatur größtenteils nur qualitative Aussagen möglich sind.

Von der Vielzahl der in diesem System auftretenden kristallinen Phasen (Abb. 2) sind unter Hydrothermalbedingungen vermutlich nur das Natriumdisilikat $Na_2Si_2O_5$ und das Natriummetasilikat Na_2SiO_3 stabil. Beide Phasen spielen allerdings wegen ihrer geringen thermischen Stabilität für den in der vorliegenden Arbeit untersuchten Temperaturbereich als kristalline Phasen keine sehr wichtige Rolle mehr, trotzdem bleibt die Entwicklung des Systems auch oberhalb der Schmelzpunkte der Na-Silikate von großer Bedeutung für das quaternäre System:

Die hohe Löslichkeit der Na-Silikate läßt die beiden Subsysteme $Na_2Si_2O_5$-H_2O und Na_2SiO_3-H_2O eine Übergangsstellung zwischen Systemen mit völliger Mischbarkeit des Typs "Salz-Wasser" und Systemen ohne Mischbarkeit des Typs "Silikat-Wasser" einnehmen. Charakteristischerweise wird dadurch der zweite kritische Endpunkt bei kritischen Temperaturen erreicht, die nur unwesentlich unter der kritischen Temperatur des Wassers liegen, während die kritischen Drücke den des Wassers weit übersteigen. Diese Eigenschaften führen zur Bildung einer fluiden Phase bei sehr niedrigen Temperaturen und relativ geringen Drücken.

Inwieweit neben dem Na-Disilikat und dem Na-Metasilikat noch weitere Na-Silikate unter Hydrothermalbedingungen stabil sind, ist weitgehend ungeklärt. Im Teilsystem SiO_2-$Na_2Si_2O_5$ entsteht bei 700°C/ 1 atm eine Phase mit der Zusammensetzung $3Na_2O.8SiO_2$ durch die Reaktion:

$$2\ SiO_2 + 3\ Na_2Si_2O_5 = Na_6Si_8O_{19}.$$

Sie schmilzt schon wieder bei 808°C/ 1 atm inkongruent zu Quarz + Schmelze (Williamson und Glasser 1965). $Na_6Si_8O_{19}$ ist von Williamson und Glasser (1966) hydrothermal bei 750°C und 0.4 kb synthetisiert worden; es erscheint aber nicht sicher, ob die Phase unter diesen Bedingungen wirklich stabil ist.

Von den bisher beschriebenen 11 Polymorphen des Natriumdisilikats - nur 7 von ihnen sind nach Williamson und Glasser (1966) als bei 1 atm stabile Modifikationen anzusehen - ist vermutlich nur die Beta-Phase (Donnay und Donnay 1953) zur Koexistenz mit einer H_2O-gesättigten Schmelze befähigt. Morey und Ingerson (1938) haben die Schmelzkurve von $Na_2Si_2O_5$ bis zu einem Druck von P_{H_2O} = 0.133 kb bestimmt. Demnach verläuft die Reaktion:

$Na_2Si_2O_5 + H_2O$ = Schmelze

vom kongruenten Schmelzpunkt bei 874°C/ 1 atm (Kracek 1930) mit negativer Steigung von ca. 110°C/ 100 bar bis 730°C/ 0.133 kb. Mit steigendem Druck ist dann mit einer weniger starken Druckabhängigkeit des Gleichgewichts zu rechnen: Williamson und Glasser (1966) berichten von einer Synthese des Na-Disilikats bei 650°C/ 0.4 kb; Morey und Hesselgesser (1952) rechnen mit einem Schmelzpunkt von ca. 400°C/ 2.2 kb.

Das Natriummetasilikat ist bei Atmosphärendruck thermisch stabiler als das Na-Disilikat, es schmilzt kongruent bei 1089°C (Kracek 1930). Der Einfluß steigenden Wasserdrucks auf den Verlauf der Schmelzkurve ist nicht bekannt. Morey und Hesselgesser (1952) vermuten, daß Na_2SiO_3 auch unter Hydrothermalbedingungen die thermisch stabilere Phase bleibt. Nach ihren experimentellen Daten ist auf eine ungefähre Lage des Gleichgewichts:

$Na_2SiO_3 + H_2O$ = Schmelze

bei ca. 420°C/ 3 kb zu schließen.

Über das Verhalten der noch Na-reicheren Phasen Natrium-pyrosilikat $Na_6Si_2O_7$ und Natriumorthosilikat Na_4SiO_4 unter Hydrothermalbedingungen liegen keine experimentelle Beobachtungen vor. Morey und Hesselgesser (1952) konnten diese Phasen im Rahmen ihrer Untersuchungen des Na-reichen Abschnitts des Systems nicht synthetisieren. Bei Atmosphärendruck disproportioniert das außerordentlich hygroskopische Natriumorthosilikat bei 860°C in $Na_6Si_2O_7 + Na_2O$, das Pyrosilikat selbst wird aber bei 1 atm erst bei 620°C stabil (Kautz, Müller und Schneider 1970) und schmilzt dann kongruent bei 1118°C (D'Ans und Löffler 1930). Der Schmelzpunkt des reinen Na_2O liegt bei 925°C/ 1 atm (Bunzel und Kohlmeyer 1947). Da bisher weder Pyrosilikat noch Orthosilikat hydrothermal synthetisiert werden konnten, ist mit hoher Wahrscheinlichkeit damit zu rechnen, daß diese Phasen schon bei äußerst geringem Wasserdruck instabil werden.
Die Untersuchungen von Morey und Hesselgesser (1952) deuten darauf hin, daß die kritischen Phänomene im Na-reichen Teil des Systems Na_2O-SiO_2-H_2O schon bei 400°C/ 0.4 kb auftreten. Experimentell ist dieser Bereich allerdings nur sehr schwer zugänglich, da die hier auftretenden Na-reichen Gas- bzw. fluiden Phasen außerordentlich korrosiv sind. So berichten beide Autoren, daß eine bei 400°C/ 2 kb mit kristallinem Na_2SiO_3 koexistierende fluide Phase mit einem Gewichtsverhältnis $SiO_2/(Na_2O + SiO_2) = 0.26$ sich innerhalb von 12 Stunden durch 2 cm starken Edelstahl hindurchgefressen hatte.
Durch die Arbeiten von Tuttle und Friedmann (1948) und Friedmann (1950) ist erstmals die Existenz einer Mischungslücke zwischen einer wasserarmen Silikatschmelze und einem wasserreichen Gas im Si-reichen Abschnitt des Systems SiO_2-Na_2O-H_2O nachgewiesen worden. Bei diesen polybaren Untersuchungen bis zur 450°C-Isotherme waren jedoch die experimentellen Voraussetzungen für eine simultane Druckmessung noch nicht gegeben. Bei der späteren Bearbeitung durch Morey und Hesselgesser (1952) ist diese Mischungslücke für die 400°C-Isotherme sehr genau auskartiert worden. Da in diesem Fall der Versuchdruck angegeben wird, lassen sich aus den

Daten Rückschlüsse über die Stabilität der beiden Na-Silikate ziehen. Hinsichtlich des Na-Metasilikats kann auf die Existenz eines zweiten kritischen Endpunktes des Systems Na_2SiO_3-H_2O bei ca. 410°C/ 3.5 kb geschlossen werden, für das Na-Disilikat würde der zweite kritische Endpunkt bei ca. 390°C/ 2.5 kb liegen. Sollten sich diese Annahmen bewahrheiten, würde sich die Mischungslücke nicht nur allein durch allmähliches Vorrücken einer fluiden Phase auf das SiO_2 zu schließen, es würde vielmehr schon auf der Linie $Na_2Si_2O_5$-H_2O oberhalb 2.5 kb völlige Mischbarkeit eintreten, während sich auf der Linie Na_2SiO_3-H_2O noch Schmelze und Gasphase im Gleichgewicht befänden. Das Datenmaterial reicht für eine ähnliche kompilatorische Darstellung des Systems Na_2O-SiO_2-H_2O, wie sie in Abb. 29 für das Randsystem SiO_2-Mg_2SiO_4-H_2O versucht worden ist, nicht aus. In den Projektionen der Liquidusfläche des quaternären Systems Na_2O-MgO-SiO_2-H_2O auf die wasserfreie Basis (Abb. 32, 36, 39) wurden die Quarzliquidi des Systems SiO_2-Na_2O-H_2O nur in dem Maße extrapoliert, in dem die Existenz einer Mischungslücke Schmelze-Gas noch möglich erscheint. Als Maximalwert wurde die 700°C-Isotherme gewählt - ausgehend von der Beobachtung von Morey und Hesselgesser (1952), daß innerhalb des Dreiphasendreiecks Quarz-Gas-Schmelze nur eine geringfügige Verschiebung der 400°C-Isotherme auf das SiO_2 zu bei steigendem Druck stattfindet: Bei dieser Temperatur rückt die Zusammensetzung der mit Quarz und Gas koexistierenden Schmelze von 74.1 Gew.% SiO_2 bei 0.24 kb über 75 Gew.% SiO_2 bei 1 kb nur auf 76 Gew.% SiO_2 bei 2.5 kb vor.

6. 3. Die Phasenbeziehungen innerhalb des quaternären Systems bei P_{H_2O} = 0.1 kb

6.3.1. Der pseudobinäre TX-Schnitt $Na_2O.5MgO.12SiO_2$ - $Na_2O.MgO.4SiO_2$

Der Schnitt erfaßt die Zusammensetzungen der bei 0.1 kb stabilen Phasen $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$, $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ und $Na_2MgSi_4O_{10}$ und

dadurch gleichzeitig die jeweils zwei dieser Phasen verbindenden Konoden, so daß unmittelbar oberhalb 600°C die Zweiphasenfelder $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ + $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ und $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ + $Na_2MgSi_4O_{10}$ auftreten. Da von den drei beteiligten H_2O-freien Na-Mg-Silikaten als erstes die Na-reichste Phase $Na_2MgSi_4O_{10}$ bei Temperaturanstieg instabil wird, gehen alle Na-reicheren Zusammensetzungen des Schnittes als $Na_2O.2MgO.6SiO_2$ bei 660°C in die Paragenese $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ + Schmelze über. Die Liquiduskurve wird zuerst auf der Na-reichsten Zusammensetzung $Na_2O.MgO.4SiO_2$ bei 1010°C erreicht, das Feld der Primärkristallisation der Phase $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ wird aber nur bis 91 Mol% $Na_2O.MgO.4SiO_2$ angeschnitten. Sie endet hier bei 1020°C an einem Reaktionspunkt, dessen Temperatur dem Schmelzpunkt der Phase $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ entspricht. Deshalb ist oberhalb 1020°C auch nicht mehr die Konode $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ stabil, sie wird von einem Feld $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ + Schmelze abgelöst. In dem Temperaturbereich 1020 - 1080°C (91 - 71 Mol% $Na_2O.MgO.4SiO_2$) repräsentiert dieses Zweiphasenfeld den Abschnitt des Liquidusfeldes der Phase $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$, der von dem TX-Schnitt erfaßt wird. Der Reaktionspunkt bei 1080°C verknüpft das Feld der Primärkristallisation der Phase $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ mit dem des Protoenstatits, der dann auf den verbleibenden Na-ärmeren Zusammensetzungen als erste kristalline Phase bei immer höheren Temperaturen aus der Schmelze auskristallisiert. Zwischen die Felder der Primärkristallisation schiebt sich ein Feld der Sekundärkristallisation $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ + Protoenstatit + Schmelze, dessen Grenze zum Feld $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ + Schmelze isotherm bei 1080°C verläuft. Die Grenze zum Protoenstatit-Feld endet dagegen mit steigender Temperatur bei 6 Mol% $Na_2O.MgO.4SiO_2$ und 1060°C an einem peritektischen Punkt, dessen Temperatur mit dem Schmelzpunkt der Phase $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ identisch ist. Von hier aus erstreckt sich ein weiteres Feld einer Sekundärkristallisation zu Na-ärmeren Zusammensetzungen und höheren Temperaturen hin, in dem die Phasen Tridymit und Protoenstatit neben einer Schmelze auftreten. Die iso-

therme Untergrenze dieses Dreiphasenfeldes verläuft über die Zusammensetzung der Phase $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ hinaus bis zu dem Randsystem $MgO-SiO_2H_2O$. Gleiches gilt für die Grenze zum Protoenstatit-Feld, die jedoch zu Na-ärmeren Zusammensetzungen hin steil ansteigt und die Zusammensetzung $Na_2O.5MgO.12SiO_2$ bei 1240°C schneidet.

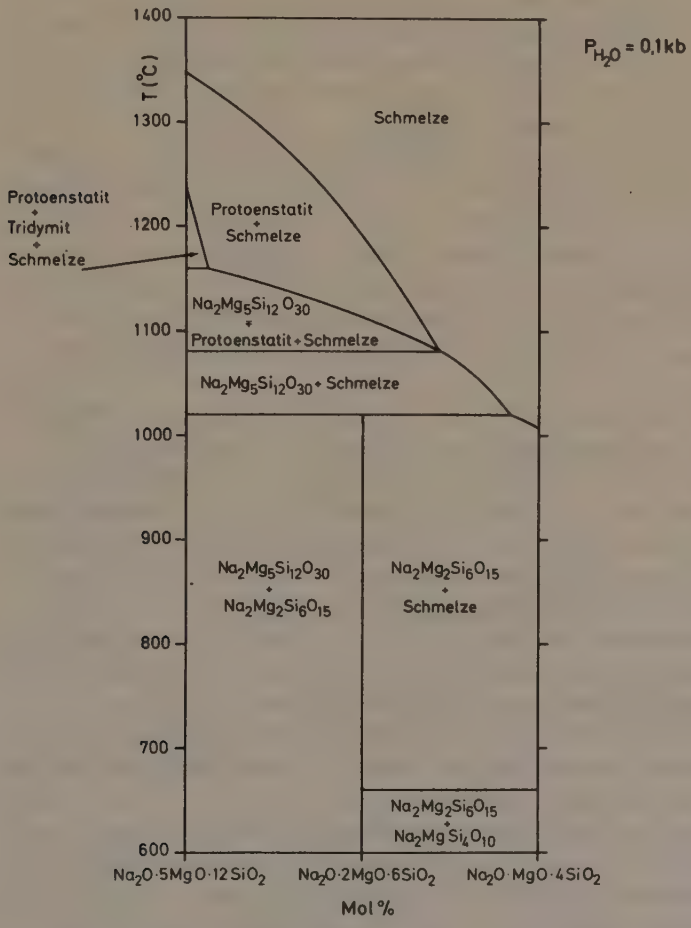

Abb. 30. Der pseudobinäre TX-Schnitt $Na_2O.5MgO.12SiO_2$-$Na_2O.MgO.4SiO_2$ für P_{H_2O} = 0.1kb.

6.3.2. Der pseudobinäre TX-Schnitt $Na_2O.6MgO.8SiO_2$ - $Na_2O.MgO.3SiO_2$

Innerhalb dieses Schnittes liegen die Zusammensetzungen der bei 0.1 kb oberhalb 600°C noch stabilen Phasen $Na_2Mg_2Si_4O_{11}$ und $Na_2MgSi_3O_8$, infolgedessen tritt auch ein Zweiphasenfeld $Na_2Mg_2Si_4O_{11}$ + $Na_2MgSi_3O_8$ auf. Die Kompatibilität beider Phasen ist jedoch auf den Temperaturbereich bis 690°C beschränkt, da bei dieser Temperatur die Na-reichere Phase $Na_2MgSi_3O_8$ instabil wird. Die Solidusparagenese geht dadurch in die Paragenese $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ + $Na_2Mg_2Si_4O_{11}$ + Schmelze über. Bei dieser Temperatur werden Zusammensetzungen zwischen $Na_2O.6MgO.8SiO_2$ und $Na_2O.2MgO.4SiO_2$ noch durch die kristalline Dreiphasenparagenese Forsterit + $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ + $Na_2Mg_2Si_4O_{11}$ gekennzeichnet, deren Solidustemperatur durch den Schmelzpunkt der Phase $Na_2Mg_2Si_4O_{11}$ bei 860°C festgelegt ist. Oberhalb 860°C koexistieren auf allen Zusammensetzungen des TX-Schnittes Forsterit und $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ mit Schmelze.

Dieses Dreiphasenfeld einer Sekundärkristallisation grenzt unmittelbar an das Feld der Primärkristallisation des Forsterits, daß auf der Zusammensetzung der Phase $Na_2MgSi_3O_8$ schon bei 880°C, auf der der Phase $Na_2Mg_2Si_4O_{11}$ dagegen erst bei 980°C erreicht wird. Mit weiter abnehmender Na_2O-Konzentration endet die Grenze zwischen beiden Feldern bei kontinuierlich ansteigender Temperatur schließlich an einem peritektischen Punkt bei 990°C und 46 Mol% $Na_2O.MgO.3SiO_2$, an dem Forsterit, $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$, $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ und Schmelze koexistieren. An diesem Punkt beginnt das Dreiphasenfeld Forsterit + $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ + Schmelze als Bereich der zu höheren Temperaturen hin stabilen Sekundärkristallisation. Seine Grenze zum Forsterit-Feld endet bei 1080°C und 11 Mol% $Na_2O.MgO.3SiO_2$ an einem peritektischen Punkt Forsterit, Protoenstatit, $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$, Schmelze. Bei dieser Temperatur schließt sich an den Teil des Feldes Forsterit + $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ + Schmelze zwischen 89 - 100 Mol% $Na_2O.6MgO.8\ SiO_2$ zu höheren Temperaturen hin als letzter Abschnitt einer Sekundär-

kristallisation ein kleiner Bereich Forsterit + Protoenstatit + Schmelze an. Dieses Feld geht ebenso wie das Feld Forsterit + $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ + Schmelze noch über die Zusammensetzung $Na_2O.6MgO.8SiO_2$ hinaus, seine isotherme Untergrenze endet erst am Randsystem $MgO-SiO_2-H_2O$, bis zu dem auch die Grenze zum Forsterit-Feld verläuft.

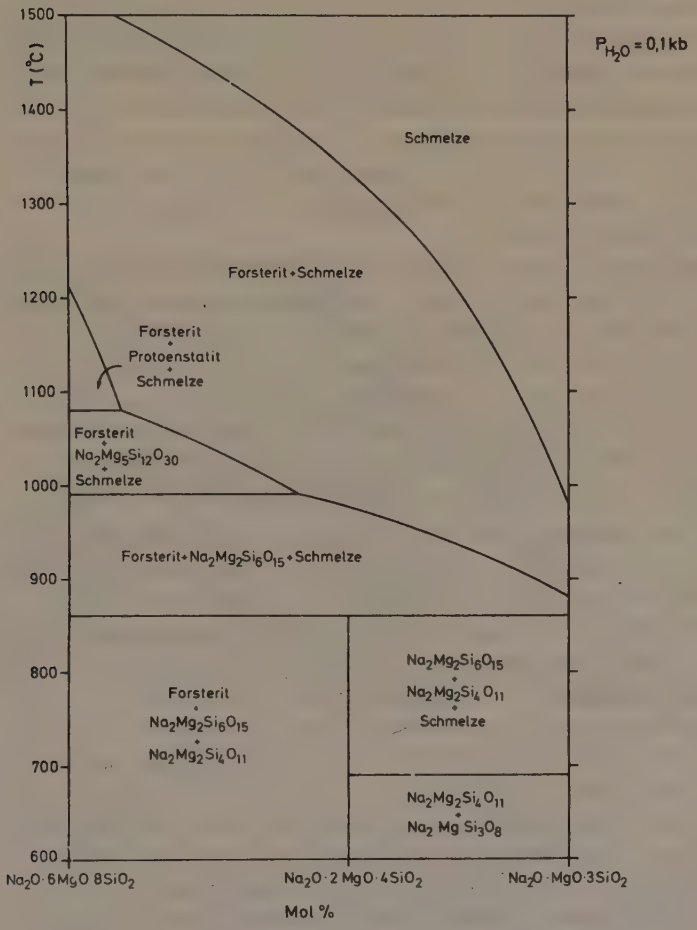

Abb. 31. Der pseudobinäre TX-Schnitt $Na_2O.6MgO.8SiO_2$ - $Na_2O.MgO.3SiO_2$ für P_{H_2O} = 0.1 kb.

6.3.3. Die Topologie der Liquidusfläche

Die Reaktionen der ternären Phasen $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$, $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$, $Na_2MgSi_4O_{10}$, $Na_2Mg_2Si_4O_{11}$, $Na_2MgSi_3O_8$ und $Na_4Mg_3Si_5O_{15}$ lassen darauf schließen, daß bei einem Druck von P_{H_2O} = 0.1 kb diese Phasen auf der Liquidusfläche des Si-reichen Teils des Systems Na_2O-MgO-SiO_2-H_2O vertreten sind (Abb. 32).

Die am Schmelzpunkt der Phase $Na_2MgSi_4O_{10}$ einsetzende Reaktion (30): $Na_2MgSi_4O_{10}$ = $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ + Schmelze weist auf eine gemeinsame Grenze zwischen den Liquidusfeldern $Na_2MgSi_4O_{10}$ und $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ hin. Gleichzeitig existiert eine Feldergrenze $Na_2MgSi_4O_{11}$/$Na_2Mg_2Si_6O_{15}$, da die Phase $Na_2MgSi_3O_8$ inkongruent zu $Na_2Mg_2Si_4O_{11}$ + $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ + Schmelze schmilzt (25).

Aus dieser Konfiguration ergeben sich als weitere Möglichkeiten für Feldergrenzen zwischen den Liquidusfeldern der vier Phasen: $Na_2MgSi_3O_8$, $Na_2MgSi_4O_{11}$, $Na_2Mg_2Si_4O_{11}$ und $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ nur noch die Grenzen: $Na_2MgSi_4O_{10}$/$Na_2MgSi_3O_8$, $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$/$Na_2MgSi_3O_8$ und $Na_2MgSi_3O_8$/$Na_2Mg_2Si_4O_{11}$, da im Falle der einzig denkbaren Alternative aneinandergrenzender $Na_2MgSi_3O_8$- und $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$-Felder die Phase $Na_2MgSi_3O_8$ zu $Na_2MgSi_4O_{10}$ + $Na_2Mg_2Si_4O_{11}$ + Schmelze reagieren müßte.

Als weitere Grenze folgt aus der Reaktion (16): $Na_2Mg_2Si_4O_{11}$ = Forsterit + $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ + Schmelze eine gemeinsame Grenze zwischen dem Forsterit und dem $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$-Feld. Diese Reaktion weist ferner auf die unmittelbare Nachbarschaft der Liquidusfelder Forsterit und $Na_2Mg_2Si_4O_{11}$ hin.

Wie aus der Reaktion (33): $Na_4Mg_3Si_5O_{15}$ = Forsterit + Schmelze hervorgeht, grenzen auch diese beiden kristallinen Phasen mit ihren Schmelzenfelder direkt aneinander. Da in diesem Teil des Systems bei P_{H_2O} = 0.1 kb keine weitere Phase mehr oberhalb 600°C stabil ist, muß auch zwischen dem $Na_4Mg_3Si_5O_{15}$- und $Na_2Mg_2Si_4O_{11}$-Feld eine gemeinsame Grenze vorhanden sein. Die Schmelzreaktion (8) der Phase $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ verweist auf die Nachbarschaft der Liquidus-

felder $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ und $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$, die ihrerseits als die Felder der Si-reichsten Phasen an die Schmelzenfelder der SiO_2-Modifikationen stoßen müssen.
Darüber hinaus macht der Abbau der Phase $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ an ihrer oberen thermischen Stabilitätsgrenze (5) in Protoenstatit + Tridymit + Schmelze deutlich, das das Feld $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ eine Grenze mit der des Protoenstatit-Feldes teilt. Aufgrund der Reaktionen im Randsystem $MgO-SiO_2-H_2O$ ergeben sich die Grenzen Protoenstatit/Tridymit bzw. Christobalit und Forsterit/Protoenstatit, so daß sich als letzte eine Grenze Forsterit/$Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ abzeichnet.

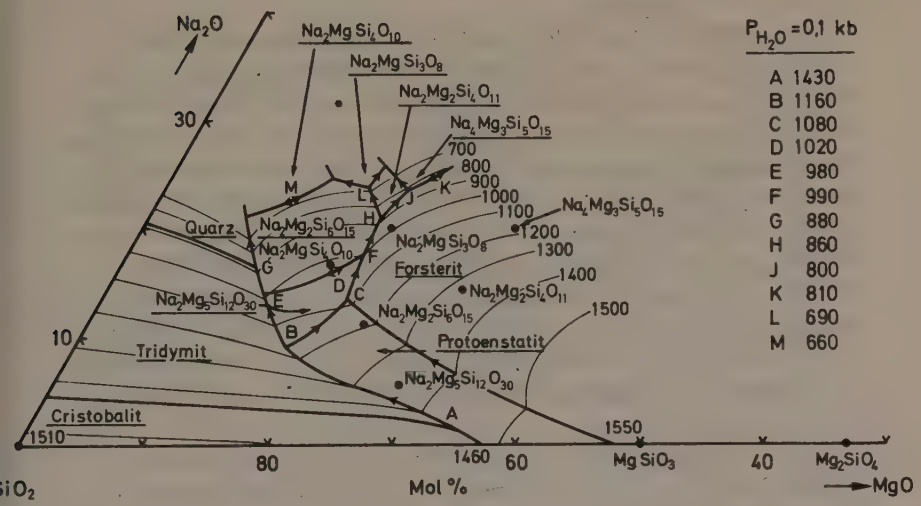

Abb. 32. Die Liquidusfläche des Si-reichen Teils des Systems $Na_2O-MgO-SiO_2-H_2O$ bei P_{H_2O} = 0.1 kb in der Projektion auf die wasserfreie Basis des Systems. Liquidusfelder sind unterstrichen.

Die Grenze $Na_2MgSi_4O_{10}/Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ zeichnet sich durch ein thermisches Maximum bei 660°C (Punkt M) aus, da bei dieser Temperatur $Na_2MgSi_4O_{10}$ zu $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ + Schmelze reagiert. Dieses Maximum liegt auf der Verlängerung der Alkemade-Linie $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ - $Na_2MgSi_4O_{10}$ in den Na-reichen Teil des Systems hinein. Ganz analog ergbit sich aus dem Schmelzverhalten der Phase $Na_2Mg_2Si_6O_{16}$ ein Maximum bei 1020°C (Punkt D) auf der Feldergrenze $Na_2Mg_2Si_6O_{15}/Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ in der Verlängerung der Alkemade-Linie $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ - $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$. Beide Maxima deuten auf eine thermische Schwelle innerhalb des Si-reichen Teils des Systems hin, die in Richtung der die Phasen $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$, $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$, $Na_2MgSi_4O_{10}$ verbindenden Konoden verläuft und somit Maximaltemperaturen innerhalb der Liquidusfelder $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ und $Na_2MgSi_4O_{10}$ auf diese Linie festlegt.

In der Verlängerung beider Maxima auf das Randsystem MgO-SiO_2-H_2O zu ergibt sich auf der Konode $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ - $Na_2MgSi_4O_{10}$ ein peritektischer Punkt bei 1080°C (Punkt C), an dem Protoenstatit, Forsterit, $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ und Schmelze im Gleichgewicht sind. An diesem Reaktionspunkt mit aufsteigender Gabelung endet die am Randsystem beginnende Peritektikale, die das Forsterit-Feld von dem des Protoenstatits trennt. Weiterhin mündet in diesen Punkt eine die Felder Protoenstatit und $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ verbindende Peritektikale, deren Ursprungspunkt bei 1160°C (Punkt B) auf der eutektikalen Feldergrenze zwischen den Liquidusfeldern der SiO_2-Phasen Cristobalit und Tridymit und dem Schmelzenfeld des Protoenstatit liegt.

Eutektikale Reaktionen erfolgen ebenfalls an den sich an diesen Punkt zu tieferen Temperaturen hin anschließenden Feldergrenzen $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$/Tridymit und $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$/Tridymit, die beide durch Punkt E bei 980°C verknüpft werden.

Die Grenzen Forsterit/$Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$, Forsterit/$Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ und Forsterit/$Na_2Mg_2Si_4O_{11}$ stellen peritektikale Linien dar, die jeweils an peritektischen Punkten ineinander übergehen: an Punkt F bei 990°C mit absteigender Gabelung, bei Punkt H

bei 860°C mit aufsteigender Gabelung. Punkt H ist identisch mit dem Schmelzpunkt der Phase $Na_2Mg_2Si_4O_{11}$, an ihm endet die eutektikale Linie zwischen den Liquidusfeldern $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ und $Na_2Mg_2Si_4O_{11}$, die vom Schmelzpunkt der Phase $Na_2MgSi_3O_8$ bei 690°C (Punkt L) ausgeht.
Ein weiteres Temperaturmaximum tritt auf der Feldergrenze $Na_4Mg_3Si_5O_{15}$/Forsterit in der Verlängerung der Alkemade-Linie Forsterit - $Na_4Mg_3Si_5O_{15}$ bei 810°C (Punkt K) auf, da die Phase $Na_4Mg_3Si_5O_{15}$ bei dieser Temperatur inkongruent zu Forsterit + Schmelze schmilzt. Damit deutet sich die Existenz einer zweiten thermischen Schwelle innerhalb des Systems an, deren weiterer Verlauf in den Na-reichen Teil hinein aber mangels experimenteller Daten ungeklärt bleibt.

Insgesamt zeigt die Topologie der Liquidusfläche des Si-reichen Teils des Systems Na_2O-MgO-SiO_2-H_2O bei P_{H_2O} = 0.1 kb in der Konfiguration der Schmelzenfelder keinen wesentlichen Unterschied zu den von Schairer, Yoder und Keene (1957) und Schairer (1957) für das wasserfreie System bei 1 atm angegebenen Gesetzmäßigkeiten. Im Hinblick darauf, daß bei P_{H_2O} = 0.1 kb sowohl das Na-Disilikat als auch das Na-Metasilikat noch stabil sind, erscheint deshalb die Annahme gerechtfertigt, daß sich auch bei diesem Druck die beiden thermischen Schwellen wie im H_2O-freien System bei 1 atm bis zum Na-Disilikat hin fortsetzen. Dadurch würden sich notwendigerweise noch zwei weitere Temperaturmaxima auf den den Feldergrenzen $Na_2Si_2O_5$/$Na_2MgSi_4O_{10}$ und $Na_2Si_2O_5$/$Na_4Mg_3Si_5O_{15}$ sowie mindestens zwei eutektische Punkte ergeben, nämlich Quarz, Na-Disilikat, $Na_2MgSi_4O_{10}$, Schmelze und Na-Disilikat, $Na_2MgSi_3O_8$, $Na_4Mg_3Si_5O_{15}$, Schmelze.

Die Schmelzpunkterniedrigung der ternären Phasen mit steigendem Wasserdruck bleibt ohne großen Einfluß auf die Größe der Schmelzenfelder der Na-Mg-Silikate, die Veränderungen der Liquidusfelder der Phasen des Randsystems fallen gegenüber den Verhältnissen bei Atmosphärendruck schon stärker ins Gewicht. Am geringsten betroffen wird dabei das Forsterit-Feld, das nach wie vor das beherrschende Element des

Systems bleibt, da es einerseits weit in den Si-reichen Teil, andererseits aber auch weit in den Na-reichen Teil des Systems vorspringt:
Die Si-reichste Schmelze koexistiert mit Forsterit am Punkt C (67 Mol% SiO_2, 14 Mol% Na_2O), von da an werden die auf der Feldergrenze mit Forsterit koexistierenden Schmelzen zunehmend Na-reicher: Die am Schnelzpunkt der Phase $Na_2Mg_2Si_4O_{11}$ auftretende Schmelze enthält schon 21 Mol% Na_2O (Punkt H). Das Liquidusfeld des Enstatits schiebt sich wie bei 1 atm als schmales langgestrecktes Protoenstatit-Feld zwischen das Forsterit Feld und die Felder der SiO_2-Phasen, seine Basis ist jedoch bei 0.1 kb P_{H_2O} etwas verbreitert. Als Si-reichste Schmelze koexistiert am Punkt B eine Schmelze mit 84 Mol% SiO_2 und 9Mol% Na_2O mit Protoenstatit.
Die deutlichsten Konfigurationsänderungen ergeben sich bei den Schmelzenfeldern der SiO_2-Phasen: Hier vergrößert sich das Quarz-Feld auf Kosten des Tridymit-Feldes, letzteres rückt näher auf den SiO_2-Pol zu und drängt dadurch das ursprünglich bei 1 atm wesentlich größere Cristobalit-Feld auf einen schmalen Bereich am Randsystem MgO-SiO_2-H_2O zurück.

6.4. Die Phasenbeziehungen innerhalb des quaternären Systems bei P_{H_2O} = 1 kb

6.4.1. Der pseudobinäre TX-Schnitt $Na_2O.5MgO.12SiO_2$-$Na_2O.MgO.4SiO_2$

Gegenüber P_{H_2O} = 0.1 kb haben sich die Phasenbeziehungen innerhalb des Schnittes bei P_{H_2O} = 1 kb erheblich verändert, was darauf zurückzuführen ist, daß einerseits die Phase $Na_2MgSi_4O_{10}$ unter diesen Bedingungen nicht mehr stabil ist, andererseits aber Amphibolphasen maßgeblich die Gleichgewichtsbeziehungen beeinflussen. Eine Besonderheit des Schnittes äußert sich darin, daß Paragenesen mit Schmelze auch als Abbauprodukte kristalliner Phasenvergesellschaftungen bei sinkender Temperatur auftreten (Abb. 33).

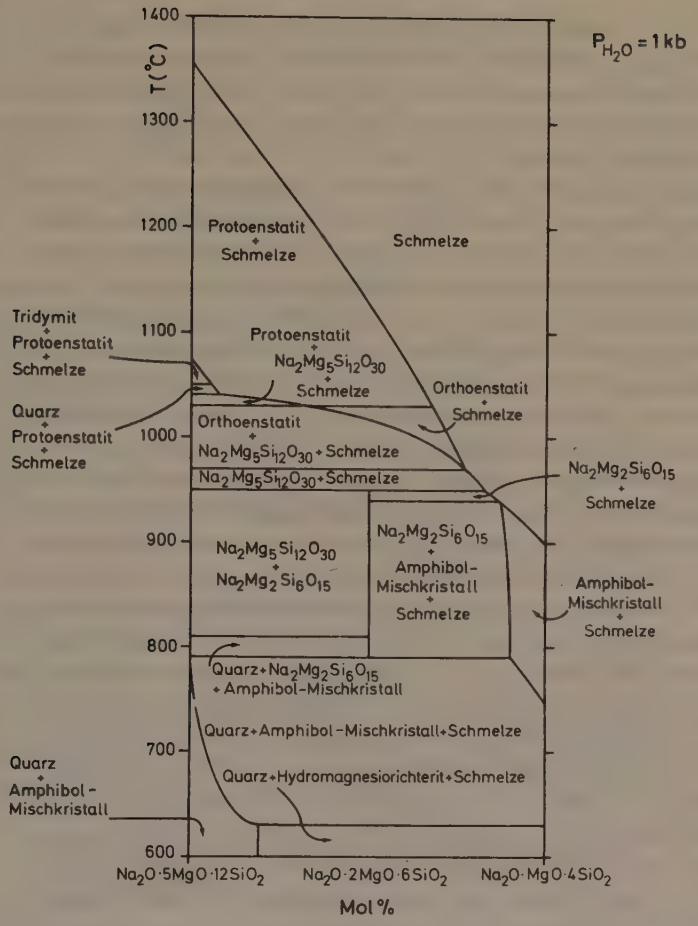

Abb. 33. Der pseudobinäre TX-Schnitt $Na_2O.5MgO.5SiO_2$ - $Na_2O.MgO.4SiO_2$ bei P_{H_2O} = 1 kb.

Unmittelbar oberhalb 600°C koexistieren über den Bereich 19 - 100 Mol% $Na_2O.MgO.4SiO_2$ hinweg Quarz + Hydromagnesiorichterit + Schmelze, während auf Zusammensetzungen zwischen 0 - 19 Mol% $Na_2O.MgO.4SiO_2$ bis zu dieser Temperatur kristalline Paragenesen Quarz + Amphibol-Mischkristall stabil sind. In diesem Bereich bilden oberhalb des Schmelzpunktes der Phase $Na_3Mg_5[Si_8O_{21}(OH)](OH)_2$ in Richtung auf Na-ärmere Zusammensetzungen hin immer Mg-reichere Amphibolphasen Soldidusparagenesen mit Quarz. Da sich die obere Stabilitätsgrenze der Zweiphasenparagenesen in dieser Richtung

deutlich zu höheren Temperaturen hin verschiebt, dehnt sich das ab 630°C auftretende Dreiphasenfeld Quarz + Amphibol-Mischkristall + Schmelze mit steigender Temperatur immer mehr aus und nimmt schließlich fast den gesamten Bereich des TX-Schnittes ein.

Bei 790°C wird dann als erstes der wasserfreien Na-Mg-Silikate $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ durch Reaktion (6) zwischen Quarz, Amphibolphase und Schmelze stabil. Dadurch wird das Schmelzenfeld dieser beiden Phasen zwischen der Zusammensetzung der Phase $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ und 90 Mol % $Na_2O.MgO.4SiO_2$ durch ein Feld der Sekundärkristallisation von Amphibolphasen + $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ abgelöst. Bei 790°C und 90 Mol % $Na_2O.MgO.4SiO_2$ wird dieses Dreiphasenfeld $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ + Amphibol-Mischkristall + Schmelze mit dem Feld der Primärkristallisation der Amphibolphasen verknüpft, dessen untere Grenze zum Feld Quarz + Amphibol-Mischkristall + Schmelze von der tieferen Temperatur von 750°C auf der Zusammensetzung $Na_2O.MgO.4SiO_2$ bis zu diesem Punkt verläuft. Die Liquiduskurve wird innerhalb des Schnittes zuerst auf der Na-reichsten Zusammensetzung bei 900°C innerhalb des Amphibol-Schmelzenfeldes erreicht. Sie setzt sich zu Na-ärmeren Zusammensetzungen hin mit steigender Temperatur bis zu einem Punkt bei 940°C und 87 Mol % $Na_2O.MgO.4SiO_2$ fort, an dem die Felder Amphibol-Mischkristall + Schmelze, $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ + Amphibol-Mischkristall + Schmelze und $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ + Schmelze zusammenstoßen. Letzteres stellt nur in dem schmalen Temperaturbereich bis 950°C und 82 Mol % $Na_2O.MgO.4SiO_2$ den vom TX-Schnitt erfaßten Teil des Liquidusfeldes der Phase $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ dar.

Durch die Bildung der Phase $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ bei 790°C findet bei dieser Temperatur gleichzeitig zwischen $Na_2O.2MgO.6SiO_2$ und $Na_2O.5MgO.12SiO_2$ ein Wechsel von dem Dreiphasenfeld Quarz + Amphibol-Mischkristall + Schmezle zu einem neuen Dreiphasenfeld Quarz + $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ + Amphibol-Mischkristall statt, das sich ebenso wie das erste Feld noch über die Zusammensetzung der Phase $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ hinaus erstreckt. Durch Reaktion (2) zwischen den innerhalb dieses Feldes koexistie-

renden Phasen entsteht bei 810°C das Na-Mg-Silikat $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$, es bildet sich demzufolge ein Zweiphasenfeld $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ + $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ aus. Vom Schmelzpunkt der Phase $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ bei 950°C ab folgt dann ein Schmelzenfeld $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$, das von 87 - 77 Mol% $Na_2O.MgO.4SiO_2$ den zum Liquidusfeld gehörenden Abschnitt aufweist. An einem Punkt bei 980°C und 77 Mol% $Na_2O.MgO.4SiO_2$ entsteht als Feld einer Sekundärkristallisation $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ + Orthoenstatit + Schmelze, das sich mit isothermer Untergrenze zwischen das Feld der Phase $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ und das Liquidusfeld der zu höheren Temperaturen hin auftretenden Enstatit-Phasen schiebt. Die Grenze zum Feld der Primärkristallisation des Ortho- und Protoenstatits verschiebt sich in Richtung auf die Phase $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ hin zu immer höheren Temperaturwerten und endet schließlich bei 1040°C und 8 Mol% $Na_2O.MgO.4SiO_2$ an einem peritektischen Punkt, der das Feld Quarz + Protoenstatit + Schmelze als ein weiteres Feld einer Sekundärkristallisation mit den beiden Feldern Protoenstatit + $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ + Schmelze und Protoenstatit + Schmelze verbindet.
Die Grenze dieses Dreiphasenfeldes zum Feld Protoenstatit + $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ verläuft isotherm, während die zum Protoenstatit-Feld zu höheren Temperaturen hin verläuft und die Zusammensetzung $Na_2O.5MgO.12SiO_2$ bei 1070°C schneidet. Unter diesen Bedingungen bildet Tridymit die stabile SiO_2-Phase.

6.4.2. Der pseudobinäre TX-Schnitt $Na_2O.6MgO.8SiO_2$-$Na_2O.MgO.3SiO_2$

Dieser TX-Schnitt (Abb. 34) zeigt keine grundsätzlich neuen Phasenbeziehungen, da er nur eine Erweiterung des an Hand der Abb. 16 diskutierten TX-Schnittes über die Zusammensetzung der Amphibol-Mischkristallreihe hinaus darstellt. Das Zweiphasenfeld Hydromagnesiorichterit + Schmelze erstreckt sich bis zu der Zusammensetzung $Na_2O.MgO.3SiO_2$ und geht hier dann in ein Schmelzenfeld Amphibol-Mischkristall über. Bei weiterer Temperaturerhöhung schließt sich dann auch hier auf dieser Zusammensetzung ein Feld Forsterit + Amphibol-Mischkristall + Schmelze bei 900°C an, das sich

jedoch nur bis zu einer Temperatur von 925°C erstreckt. Die hier beginnende Grenze zum Forsterit-Feld steigt zu Na-ärmeren Zusammensetzungen hin bis zu einem peritektischen Punkt bei 990°C und 22 Mol% $Na_2O.MgO.3SiO_2$ an, dessen Temperatur identisch mit dem Schmelzpunkt des Magnesiorichterits ist. Dieser Punkt verbindet die drei Schmelzenfelder Forsterit + Orthoenstatit + Schmelze, Forsterit + Amphibol-Mischkristall + Schmelze und Forsterit + Schmelze. Die Grenzen des Feldes Forsterit + Orthoenstatit + Schmelze setzen sich über die Zusammensetzung $Na_2O.6MgO.8SiO_2$ hinaus bis zum Randsystem $MgO-SiO_2-H_2O$ hin fort.

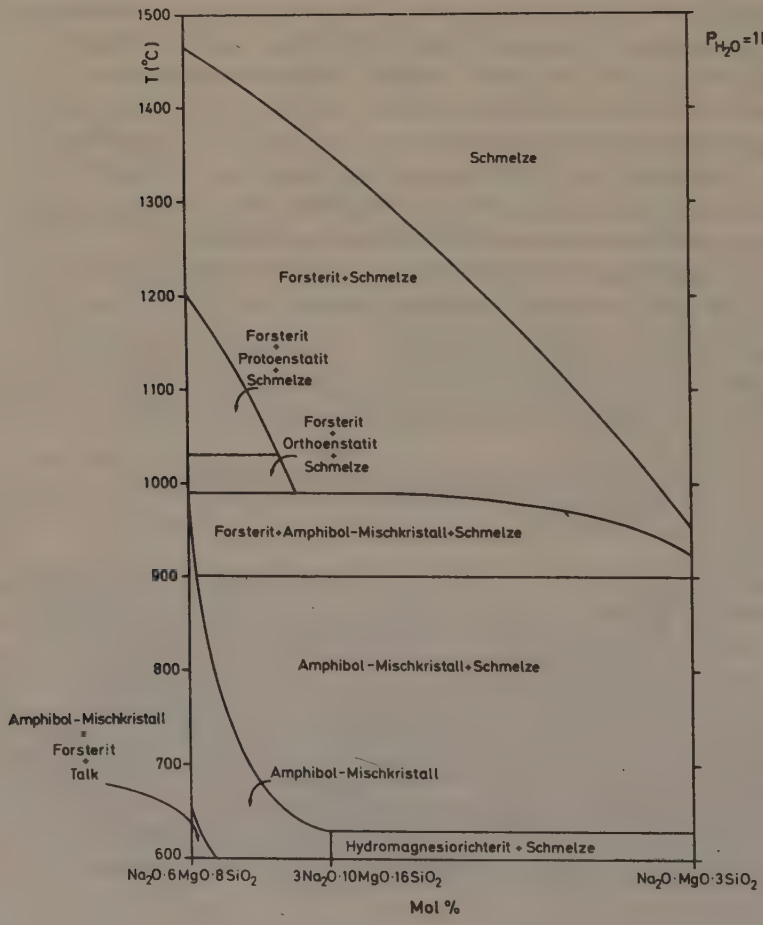

Abb. 34. Der pseudobinäre TX-Schnitt $Na_2O.6MgO.8SiO_2$-$Na_2O.MgO.3SiO_2$ bei P_{H_2O} = 1 kb.

6.4.3. Der pseudobinäre TX-Schnitt $7MgO.8SiO_2$ - $Na_2O.6MgO.8SiO_2$

Die Phasenbeziehungen innerhalb dieses von der Zusammensetzung des Magnesiorichterits bis zu der des Anthophyllits reichenden TX-Schnittes wurden in Abständen von jeweils 20 Mol% in dem Temperaturbereich 550 - 950°C untersucht. Anzeichen für eine Mischbarkeit zwischen den Phasen Magnesiorichterit $Na_2Mg_6[Si_8O_{22}](OH)_2$ und Anthophyllit $Mg_7[Si_8O_{22}](OH)_2$ wurden nicht gefunden - allerdings war auch eine Anthophyllitsynthese selbst bei sehr langen Versuchszeiten nicht möglich. In Ermangelung von kristallinem Anthophyllit-Material wurden Oxid-Mischungen als Ausgangsmaterial verwendet, die anstelle des Mg-Amphibols je nach Temperatur als metastabile Produkte Talk + Forsterit oder Enstatit + Quarz ergaben. Die Angaben über Paragenesen mit Anthophyllit stützen sich daher nicht auf direkte experimentelle Beobachtungen, sondern auf die bisher bekannten Daten über die Stabilitätsbeziehungen des Anthophyllits.
Bei 660°C wird bei einem Druck von 1kb der Magnesiorichterit durch Reaktion zwischen Talk, Forsterit und Amphibol-Mischkristall stabil - dadurch geht das sich bis zu dieser Temperatur über den gesamten Schnitt hinweg erstreckende Dreiphasenfeld Forsterit + Talk + Amphibol-Mischkristall in Forsterit + Talk + Magnesiorichterit über. Diese Paragenese nimmt ebenfalls den Bereich des gesamten TX-Schnittes ein, wird aber schon bei 670°C durch das Zweiphasenfeld Magnesiorichterit + Anthophyllit abgelöst, da bei dieser Temperatur Forsterit + Talk zu Anthophyllit reagieren. Diese (nicht beobachtete) Paragenese muß nach den Erkenntnissen über die obere thermische Stabilitätsgrenze des Anthophyllits bis 780°C stabil bleiben, da bei dieser Temperatur $Mg_7[Si_8O_{22}](OH)_2$ zu Enstatit + Quarz abgebaut wird.

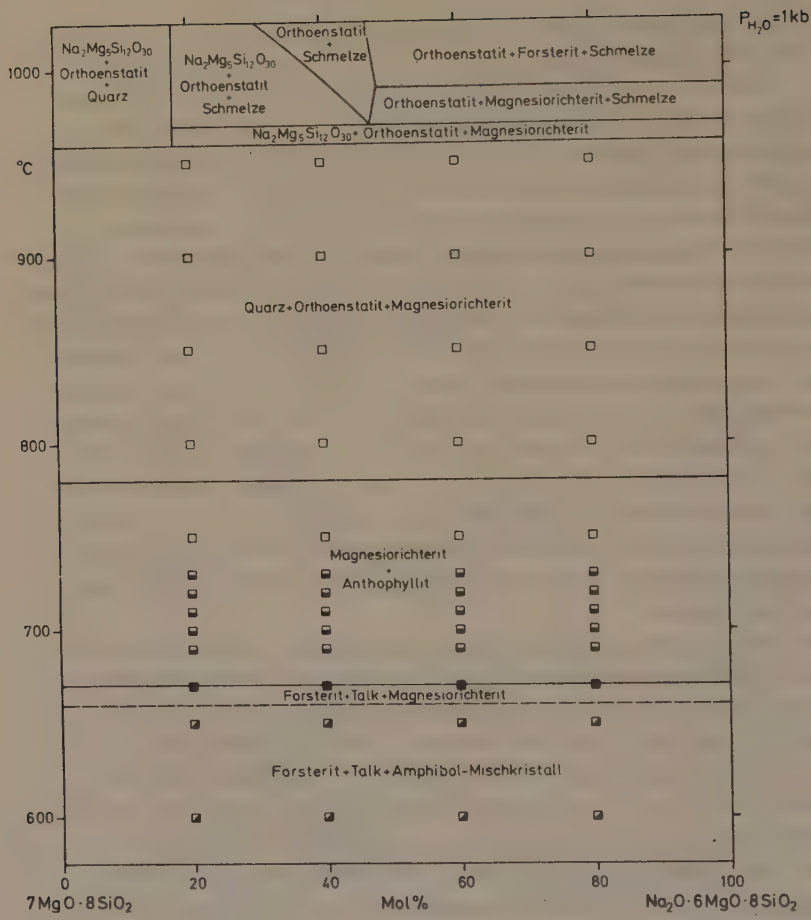

Abb. 35. Der pseudobinäre TX-Schnitt $7MgO.8SiO_2$ - $Na_2O.6MgO.8SiO_2$ bei P_{H_2O} = 1 kb.

Das Feld der beiden koexistierenden Amphibolphasen weicht dann einem Dreiphasenfeld Quarz + Orthoenstatit + Magnesiorichterit, das sich bis 960°C von der Anthophyllit- bis zur Magnesiorichterit-Zusammensetzung erstreckt. Bei dieser Temperatur tritt eine deutliche Differenzierung der Phasenbeziehungen im Zuge des Zusammenbruchs der Konode Quarz - Magnesiorichterit ein: Zusammensetzungen zwischen 0 - 18 Mol% $Na_2O.6MgO.8SiO_2$ gehen in $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ + Orthoenstatit + Quarz über, Zusammensetzungen zwischen 18 - 100 Mol% $Na_2O.6MgO.8SiO_2$ dagegen in $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ + Orthoenstatit +

Magnesiorichterit. Bei weiterer Temperaturerhöhung auf 970°C existieren dann jenseits der bei 18 Mol% angeschnittenen Konode $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ - Orthoenstatit nur noch Schmelzenfelder. Bei 970°C und 48 Mol% $Na_2O.6MgO.8SiO_2$ treffen die beiden Dreiphasenfelder der Sekundärkristallisation $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ + Orthoenstatit + Schmelze und Magnesiorichterit + Orthoenstatit + Schmelze mit dem Feld des Orthoenstatits zusammen. Ein peritektischer Punkt bei 990°C und 51 Mol% $Na_2O.6MgO.8SiO_2$ verbindet die drei Felder Orthoenstatit + Magnesiorichterit + Schmelze, Orthoenstatit + Forsterit + Schmelze und Orthoenstatit + Schmelze.

Tabelle 27

Hydrothermal-Versuche auf den Zusammensetzungen:

1. A80/MR20 (80 Mol% $7MgO.8SiO_2$, 20 Mol% $Na_2O.6MgO.8SiO_2$)
2. A60/MR40 (60 Mol% $7MgO.8SiO_2$, 40 Mol% $Na_2O.6MgO.8SiO_2$)
3. A40/MR60 (40 Mol% $7MgO.8SiO_2$, 50 Mol% $Na_2O.6MgO.8SiO_2$)
4. A20/MR80 (20 Mol% $7MgO.8SiO_2$, 80 Mol% $Na_2O.6MgO.8SiO_2$)

Abkürzungen:

A	= Anthophyllit
MR	= Magnesiorichterit
Q	= Quarz
T	= Tridymit
C	= Cristobalit
OE	= Orthoenstatit
Tc	= Talk
Fo	= Forsterit
X	= "phyllosilikatähnliche" Phase
1:2:6	= Phase $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$
1:5:12	= Phase $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$
M	= Oxid-Mischung

Ausgangsmaterial:	P (Bar)	T (°C)	Dauer (h)	kondensierte Phasen (stabile Paragenese unterstrichen)
M A80/MR20	1000	550	2023	Fo, Tc, X
M A80/MR20	1000	600	3652	Fo, Tc, X
M A80/MR20	1000	650	975	Fo, Tc, X
M A80/MR20	1000	670	1632	Fo, Tc, MR
M A80/MR20	1000	690	278	Fo, Tc, MR
M A80/MR20	1000	700	2067	Tc, Q, MR, 1:2:6
M A80/MR20	1000	710	1245	Tc, OE, Q, MR, 1:2:6

Fortsetzung Tabelle 27

Ausgangsmaterial	P (Bar)	T (°C)	Dauer (h)	kondensierte Phasen (stabile Paragenese unterstrichen)
M A80/MR20	1000	720	967	OE, Q, MR, 1:2:6
M A80/MR20	1000	730	489	OE, Q, MR, 1:2:6
M A80/MR20	1000	750	489	OE, Q, MR, 1:5:12
M A80/MR20	1000	800	47	OE, Q, MR, 1:5:12, T
M A80/MR20	1000	850	60	OE, Q, MR, 1:5:12
M A80/MR20	1000	900	19	OE, Q, MR, 1:5:12
M A80/MR20	1000	900	137	OE, Q, MR, 1:5:12
M A80/MR20	1000	950	20	OE, Q, MR, 1:5:12, C
M A80/MR20	1000	950	71	OE, Q, MR, 1:5:12
M A60/MR40	1000	550	2023	Fo, Tc, X
M A60/MR40	1000	600	3652	Fo, Tc, X
M A60/MR40	1000	650	975	Fo, Tc, X
M A60/MR40	1000	670	1632	Fo, Tc, MR
M A60/MR40	1000	690	278	Fo, Tc, MR
M A60/MR40	1000	700	2067	Tc, Q, MR, 1:2:6
M A60/MR40	1000	710	1245	Tc, OE, Q, MR, 1:2:6
M A60/MR40	1000	720	967	OE, Q, MR, 1:2:6
M A60/MR40	1000	730	489	OE, Q, MR, 1:2:6
M A60/MR40	1000	750	489	OE, Q, MR, 1:5:12
M A60/MR40	1000	800	47	OE, Q, MR, 1:5:12, T
M A60/MR40	1000	850	60	OE, Q, MR, 1:5:12
M A60/MR40	1000	900	19	OE, Q, MR, 1:5:12
M A60/MR40	1000	900	137	OE, Q, MR, 1:5:12
M A60/MR40	1000	950	20	OE, Q, MR, 1:5:12, C
M A60/MR40	1000	950	71	OE, Q, MR, 1:5:12
M A40/MR60	1000	550	2023	Fo, Tc, X
M A40/MR60	1000	600	3652	Fo, Tc, X
M A40/MR60	1000	650	975	Fo, Tc, X
M A40/MR60	1000	670	1632	Fo, Tc, MR
M A40/MR60	1000	690	278	Fo, Tc, MR
M A40/MR60	1000	700	2067	Tc, Q, MR, 1:2:6
M A40/MR60	1000	710	1245	Tc, OE, Q, MR, 1:2:6
M A40/MR60	1000	720	967	OE, Q, MR, 1:2:6
M A40/MR60	1000	730	489	OE, Q, MR, 1:2:6
M A40/MR60	1000	750	489	OE, Q, MR, 1:5:12
M A40/MR60	1000	800	47	OE, MR, 1:5:12, Fo
M A40/MR60	1000	850	60	OE, MR, 1:5:12, Fo
M A40/MR60	1000	900	19	OE, MR, 1:5:12, Fo, X
M A40/MR60	1000	900	137	OE, MR, 1:5:12, Fo
M A40/MR60	1000	950	20	OE, MR, 1:5:12, Fo, X
M A40/MR60	1000	950	71	OE, MR, 1:5:12, Fo
M A20/MR80	1000	550	2023	Fo, Tc, X
M A20/MR80	1000	600	3652	Fo, Tc, X
M A20/MR80	1000	650	975	Fo, Tc, X
M A20/MR80	1000	670	1632	Fo, Tc, MR
M A20/MR80	1000	690	278	Fo, Tc, MR
M A20/MR80	1000	700	2067	Tc, Q, MR, 1:2:6

Fortsetzung Tabelle 27

Ausgangsmaterial	P (Bar)	T (°C)	Dauer (h)	kondensierte Phasen (stabile Paragenese unterstrichen
M A20/MR80	1000	710	1245	Tc, OE, Q, MR, 1:2:6
M A20/MR80	1000	720	967	OE, Q, MR, 1:2:6
M A20/MR80	1000	730	489	OE, Q, MR, 1:2:6
M A20/MR80	1000	750	489	OE, MR, 1:5:12, Fo
M A20/MR80	1000	800	47	OE, MR, 1:5:12, Fo
M A20/MR80	1000	850	60	OE, MR, 1:5:12, Fo
M A20/MR80	1000	900	19	OE, MR, 1:5:12, Fo
M A20/MR80	1000	900	137	OE, MR, 1:5:12, Fo
M A20/MR80	1000	950	20	OE, MR, 1:5:12, Fo, X
M A20/MR80	1000	950	71	OE, MR, 1:5:12, Fo

Tabelle 28

Hydrothermal-Versuche auf den Zusammensetzungen:

1. $2Na_2O:16MgO:27SiO_2$
2. $2Na_2O:17MgO:30SiO_2$
3. $3Na_2O:16MgO:36SiO_2$
4. $3Na_2O:19MgO:34SiO_2$
5. $3Na_2O:11MgO:23SiO_2$
6. $Na_2O:14MgO:16SiO_2$

Abkürzungen:

MR	= Magnesiorichterit
HMR	= Hydromagnesiorichterit
A-MK	= Amphibol-Mischkristall
Q	= Quarz
T	= Tridymit
Fo	= Forsterit
OE	= Orthoenstatit
Tc	= Talk
X	= "phyllosilikatähnliche" Phase
1:5:12	= Phase $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$
1:2:6	= Phase $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$
M	= Oxid-Mischung

Ausgangsmaterial	P (Bar)	T (°C)	Dauer (h)	kondensierte Phasen (stabile Paragenese unterstrichen)
1. $2Na_2O:16MgO:27SiO_2$				
Fo, 1:5:12	1000	630	393	Tc, Q, A-MK, 1:2:6
Fo, 1:5:12	1000	650	243	Tc, Q, A-MK, 1:2:6
Fo, 1:5:12	1000	710	243	Tc, Q, MR, OE, 1:2:6
Fo, 1:5:12	1000	750	243	Tc, Q, MR, OE, 1:2:6
Fo, 1:5:12	1000	900	137	OE, Q, MR, 1:5:12
2. $2Na_2O:17MgO:30SiO_2$				
Fo, OE, 1:5:12	1000	630	393	Tc, Q, A-MK, 1:2:6
Fo, OE, 1:5:12	1000	650	243	Tc, Q, A-MK, 1:2:6
Fo, OE, 1:5:12	1000	710	243	Tc, Q, MR, OE, 1:2:6
Fo, OE, 1:5:12	1000	750	243	Tc, Q, MR, OE, 1:2:6
Fo, OE, 1:5:12	1000	900	137	OE, Q, MR, 1:5:12
Fo, OE, 1:5:12	1000	950	71	1:5:12, OE, MR, Q
3. $3Na_2O:16MgO:36SiO_2$				
Q, OE, 1:5:12	1000	630	393	Tc, Q, A-MK, 1:2:6
Q, OE, 1:5:12	1000	650	243	Tc, Q, A-MK, 1:2:6
Q, OE, 1:5:12	1000	710	243	Tc, Q, MR, OE, 1:2:6
Q, OE, 1:5:12	1000	750	243	Tc, Q, MR, OE, 1:2:6
Q, OE, 1:5:12	1000	950	71	OE, Q, 1:5:12
4. $3Na_2O:19MgO:34SiO_2$				
Fo, 1:5:12, 1:2:6	1000	630	393	Tc, Q, A-MK, 1:2:6
Fo, 1:5:12, 1:2:6	1000	650	243	Tc, Q, A-MK, 1:2:6
Fo, 1:5:12, 1:2:6	1000	750	243	Q, MR, 1:2:6, T
Fo, 1:5:12, 1:2:6	1000	900	137	Q, MR, 1:5:12, OE
Fo, 1:5:12, 1:2:6	1000	950	71	1:5:12, MR, OE
5. $3Na_2O:11MgO:23SiO_2$				
Fo, 1:5:12, 1:2:6	1000	630	393	Q, A-MK, Tc, 1:2:6
Fo, 1:5:12, 1:2:6	1000	650	243	Q, A-MK, Tc, 1:2:6
Fo, 1:5:12, 1:2:6	1000	710	243	Q, A-MK, G, 1:2:6, T
Fo, 1:5:12, 1:2:6	1000	750	243	Q, A-MK, G, 1:2:6, T
Fo, 1:5:12, 1:2:6	1000	900	137	1:5:12, A-MK, 1:2:6
6. $Na_2O:14MgO:16SiO_2$				
M	1000	700	2067	Tc, Fo, MR, X
M	1000	710	1245	Tc, Fo, MR, X
M	1000	720	967	Tc, OE, Fo, 1:2:6, MR
M	1000	800	212	OE, MR, Fo, 1:5:12
M	1000	900	137	OE, MR, Fo, 1:5:12
M	1000	950	71	OE, MR, Fo, 1:5:12
M	2000	600	573	Tc, Fo, A-MK

Fortsetzung Tabelle 28

Ausgangsmaterial	P (Bar)	T (°C)	Dauer (h)	kondensierte Phasen (stabile Paragenese unterstrichen)
M	3000	650	976	Tc, Fo, A-MK
M	3000	750	1363	OE, MR, Fo, X
M	4000	650	1333	Tc, Fo, A-MK
M	4000	750	68	OE, MR, Tc, Fo, X

6.4.4. Die Topologie der Liquidusfläche

Im Vergleich zu den Verhältnissen bei P_{H_2O} = 0.1 kb hat sich die Konfiguration der Schmelzenfelder bei P_{H_2O} = 1 kb erheblich verändert: Einerseits sind jetzt Amphibolphasen auf der Liquidusfläche vertreten, andererseits sind die Na-Mg-Silikate $Na_2MgSi_4O_{10}$, $Na_2MgSi_3O_8$ und $Na_2Mg_2Si_4O_{11}$ bei diesem Druck nicht mehr stabil. Die ursprünglich von diesen Phasen eingenommenen Bereiche bleiben weitgehend dem Schmelzenfeld der Amphibolphasen vorbehalten (Abb. 36).

Eine gemeinsame Feldergrenze zwischen dem Schmelzenfeld der Amphibolphasen und dem des Forsterits ergibt sich durch die im TX-Schnitt $Na_2O.6MgO.8SiO_2$ - $Na_2O.MgO.3SiO_2$ zu beobachtenden Übergang zwischen den Paragenesen Amphibol-Mischkristall + Schmelze, Amphibol-Mischkristall + Forsterit + Schmelze und Forsterit + Schmelze. Weiterhin weist die die untere thermische Stabilitätsgrenze bei 790°C definierende Reaktion (6): Quarz + Amphibol-Mischkristall + Schmelze = $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ + H_2O auf das unmittelbare Zusammentreffen des Feldes der Amphibolphasen sowohl mit dem Quarz- als auch dem $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$-Feld hin. Drei weitere Feldergrenzen ergeben sich nicht auf direktem Wege aus den Versuchsdaten, da die entsprechenden Reaktionen innerhalb der untersuchten TX-Schnitte nicht in Erscheinung treten. Es handelt sich um die Grenzen des Amphibol-Feldes zu den Schmelzenfeldern der Phasen Enstatit, $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ und $Na_4Mg_3Si_5O_{15}$.

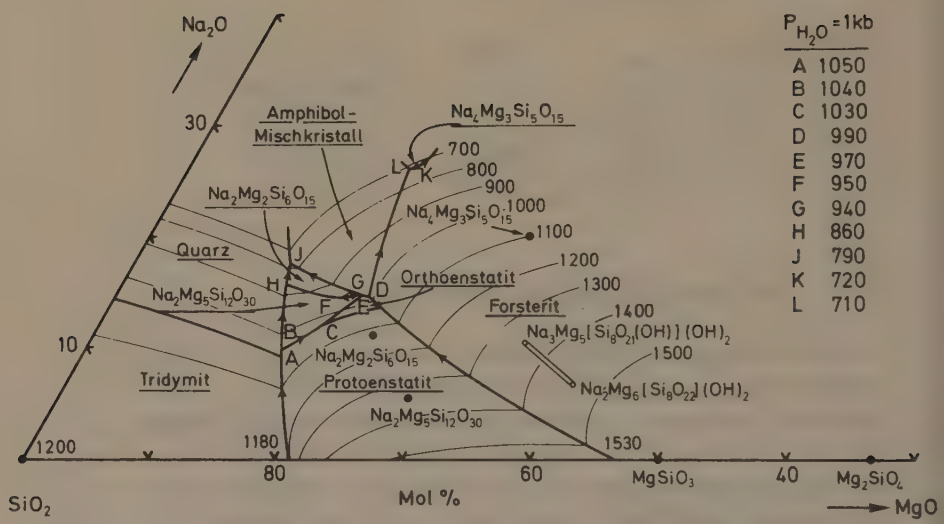

Abb. 36. Die Liquidusfläche des Si-reichen Teils des Systems Na_2O-MgO-SiO_2-H_2O bei P_{H_2O} = 1 kb in der Projektion auf die H_2O-freie Basis. Liquidusfelder sind unterstrichen.

Die Liquidusfelder der bei 1 kb noch stabilen Na-Mg-Silikate $Na_4Mg_3Si_5O_{15}$, $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ und $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ haben sich zwar stark verkleinert, an dem sie untereinander und mit den Phasen des Randsystems verbindenden Reaktionsschema hat sich jedoch nichts geändert:

Die bei 720°C einsetzende Reaktion (33): $Na_4Mg_3Si_5O_{15}$ = Forsterit + Schmelze deutet darauf hin, daß auch bei 1 kb ein Temperaturmaximum auf der Feldergrenze Forsterit/$Na_4Mg_3Si_5O_{15}$ (Punkt K) in der Verlängerung der Alkemade-Linie Forsterit-$Na_4Mg_3Si_5O_{15}$ auftritt. Ein weiteres Temperaturmaximum existiert bei 950°C auf der Grenze $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$/

$Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ in der Verlängerung der diese beiden Phasen verbindenden Alkemade-Linie als Folge der Reaktion (8): $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ = $Na_2Mg_5Si_{12}O_{13}$ + Schmelze (Punkt F). Entsprechend ergibt sich aus der bei 1040°C (Punkt B) ablaufenden Reaktion (5): $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ = Protoenstatit + Quarz + Schmelze wiederum eine gemeinsame Feldergrenze dieses Na-Mg-Silikats zum Schmelzenfeld des Protoenstatits und des Quarzes.

Die relative Anordnung der Liquidusfelder der Phasen des Randsystems $MgO-SiO_2-H_2O$ zueinander bedingt weiterhin einen analogen Reaktionsmechanismus wie bei 0.1 kb;

Die Grenze zwischen dem Forsterit- und dem Enstatit-Feld bleibt eine peritektikale Linie, die an einem peritektischen Punkt mit absteigender Gabelung bei 990°C endet (Punkt D). Von hier aus verläuft die Feldergrenze Forsterit/Amphibol-Mischkristall als Peritektikale bis zu Punkt L bei 710°C, der die drei Felder Forsterit, Amphibol-Mischkristall und $Na_4Mg_3Si_5O_{15}$ miteinander verbindet. Die zweite zu tieferen Temperaturen hin verlaufende Feldergrenze trennt als kurze peritektikale Linie Orthoenstatit- und Amphibol-Feld bis Punkt E bei 970°C, in den die bei Punkt B bei 1040°C entspringende Feldergrenze $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$/Proto- bzw. Orthoenstatit einmündet. Die dicht beieinanderliegenden Punkte E und G bei 940°C werden durch eine über nur sehr kurze Distanz ausgebildete Feldergrenze $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$/ Amphibolphasen verbunden. Punkt G ist Ausgangspunkt für die zum Maximum bis Punkt F aufsteigende Peritektikale zwischen dem $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$- und dem $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$- Feld und einer weiteren Peritektikalen zwischen dem Feld der Amphibolphasen und dem der Phase $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$, die bei 790°C am Punkt J endet. Dieser Reaktionspunkt liegt auf der eutektikalen Feldergrenze Quarz/ Amphibol-Mischkristall, die letztes bestimmbares Teilstück der vom Randsystem $MgO-SiO_2-H_2O$ ausgehenden großen eutektikalen Linie ist.

Bei einem Wasserdruck von 1 kb zeichnet sich demnach wiederum innerhalb des Si-reichen Teils des Systems ein großes Schmelzenfeld ab, in dem bei sinkender Temperatur Forsterit

mit immer Na-reicheren Schmelzen koexistieren kann. Die Peritektikale Forsterit/ Enstatit springt vom Randsystem bis zum Punkt D (66 Mol % SiO_2, 15 Mol % Na_2O) vor, mit weiter sinkender Temperatur koexistieren auf der Grenze Forsterit/ Amphibol-Mischkristall Schmelzen mit etwa gleichbleibendem Si/Mg-Verhältnis mit Forsterit bis zu dem Punkt L (57 Mol % SiO_2, 26 Mol % Na_2O), der allem Anschein nach noch nicht die maximal erreichbare Alkalikonzentration definiert, da entlang der Grenze Forsterit/ $Na_4Mg_3Si_5O_{15}$ vermutlich noch Na-reichere Schmelzen auftreten. Die für diese Fragestellung kritische Peritektikale ist aber mangels experimenteller Daten nicht über den Punkt K hinaus eingrenzbar.
Das Liquidusfeld der Phase $MgSiO_3$ ist wegen der bei 1 kb schon bei 1030°C einsetzenden Phasenumwandlung Proto-/ Orthoenstatit nicht mehr wie bei P_{H_2O} = 0.1 kb ausschließlich als Protoenstatit-Feld ausgebildet, das Orthoenstatit-Feld bleibt jedoch auf einen schmalen zwickelförmigen Bereich zwischen den Punkten D und E und der Isothermalen C beschränkt. Insgesamt aber hat das Feld der $MgSiO_3$-Phasen bei diesem Druck deutlich an Fläche gewonnen, so daß nunmehr der Enstatit über einen recht großen Bereich hinweg als primäre Phase auskristallisieren kann.
Durch diese Entwicklung werden die Felder der bei 1 kb stabilen SiO_2-Phasen Tridymit und Quarz stark eingeengt.

6.5. Die Phasenbeziehungen innerhalb des quaternären Systems bei P_{H_2O} = 5 kb

6.5.1. Der pseudobinäre TX-Schnitt $Na_2O.5MgO.12SiO_2$ - $Na_2O.MgO.4SiO_2$

Bei einem Wasserdruck von 5 kb sind innerhalb des Schnittes neben den dem Randsystem SiO_2-Mg_2SiO_4-H_2O angehörenden Phasen Quarz und Enstatit nur noch Amphibolphasen vertreten, die charakteristischerweise hauptsächlich in Paragenesen mit Schmelzen auftreten (Abb. 37).

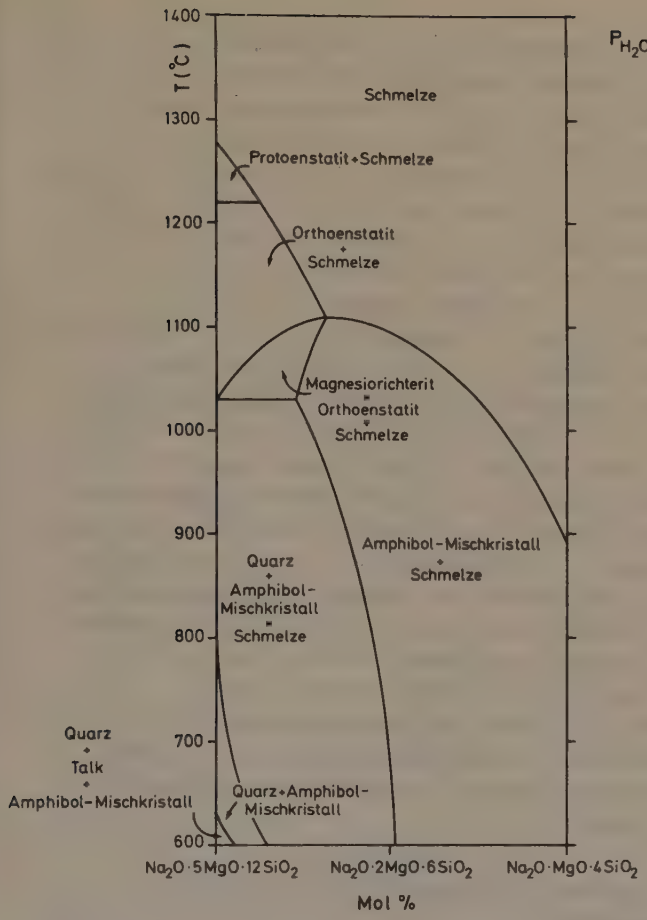

Abb. 37. Der pseudobinäre TX-Schnitt $Na_2O.5MgO.12SiO_2$ - $Na_2O.4MgO.4SiO_2$ bei P_{H_2O} = 5 kb.

Kristalline Paragenesen sind auf ein kleines Dreiphasenfeld Quarz + Talk + Amphibol-Mischkristall beschränkt, das von 630°C auf der Zusammensetzung $Na_2O.5MgO.12SiO_2$ bis 600°C und 6 Mol % $Na_2O.MgO.4SiO_2$ reicht, sowie auf ein unmittelbar daran anschließendes Zweiphasenfeld Quarz + Amphibol-Mischkristall, dessen Solidustemperatur von 800°C auf der Zusammensetzung der Phase $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ bis auf 600°C -ei 14 Mol % $Na_2O.MgO.4SiO_2$ absinkt. Oberhalb dieser Soliduskurve existieren nur noch Schmelzenfelder, da Quarz + Amphibol-Mischkristall in die bis 1030°C stabile Paragenese Quarz + Amphibol-Mischkristall + Schmelze übergehen. Bei 1030°C

reicht dieses Dreiphasenfeld von der Zusammensetzung $Na_2O.5MgO.12SiO_2$ bis zu einem Punkt bei 23 Mol % $Na_2O.MgO.4SiO_2$, an dem die drei Schmelzenfelder Quarz + Amphibol-Mischkristall + Schmelze, Magnesiorichterit + Orthoenstatit + Schmelze und Amphibol-Mischkristall + Schmelze zusammenstoßen. Die Grenze zwischen dem Feld der Sekundärkristallisation von Quarz + Amphibol und dem Feld der Primärkristallisation der Amphibole fällt mit steigender Alkalikonzentration zu tieferen Temperaturen hin steil ab und schneidet die 600°C-Isotherme bei 53Mol % $Na_2O.MgO.4SiO_2$. Auf der Zusammensetzung der Phase $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ geht das Feld Quarz + Amphibol-Mischkristall + Schmelze bei der Temperatur von 1030°C unmittelbar in das Liquidusfeld der $MgSiO_3$-Phasen über, während für alle Na-reicheren Zusammensetzungen bis 23 Mol % $Na_2O.MgO.4SiO_2$ bei Temperaturerhöhung nur ein Übergang in ein Schmelzenfeld Magnesiorichterit + Orthoenstatit + Schmelze möglich ist. Dieser Bereich der Sekundärkristallisation von Enstatit und Amphibolphase schiebt sich zwischen die Felder der Primärkristallisation der Enstatit- und Amphibolphasen, die sich bei 1110°C und 32 Mol % $Na_2O.MgO.4SiO_2$ treffen.
Von diesem Punkt ab steigt die Liquidustemperatur im Enstatit-Feld steil an, während sie innerhalb des Amphibol-Feldes bis auf 890°C über der Zusammensetzung der Phase $Na_2MgSi_4O_{10}$ absinkt.

6.5.2. Der pseudobinäre TX Schnitt $Na_2O.6MgO.8SiO_2$ - $Na_2O.MgO.3SiO_2$

Die Phasenbeziehungen dieses Schnittes ähneln stark der Konfiguration bei 1 kb, was dadurch bedingt ist, daß sich nur die Gleichgewichtstemperaturen, nicht aber das Reaktionsverhalten der Amphibol-Mischkristallreihe verändert haben (Abb. 38).

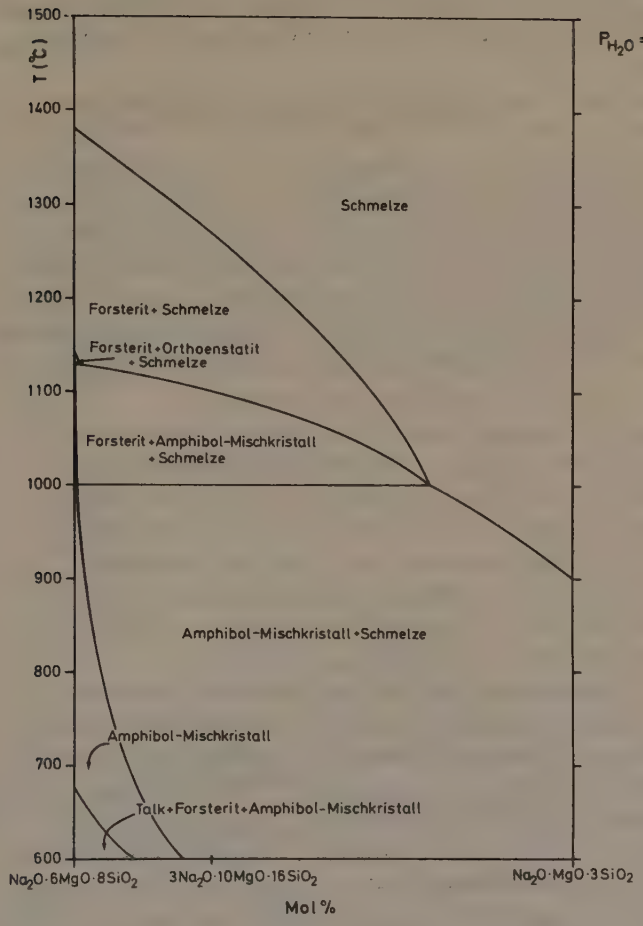

Abb. 38. Der pseudobinäre TX-Schnitt $Na_2O.6MgO.8SiO_2$ - $Na_2O.MgO.3SiO_2$ bei P_{H_2O} = 5 kb.

Außerordentlich starke Veränderungen weist die obere thermische Stabilitätsgrenze der Mischkristallreihe auf: Vom Schmelzpunkt der thermisch stabilsten Phase $Na_2Mg_6[Si_8O_{22}](OH)_2$ bei 1130°C fällt die Solidustemperatur steil auf 600°C

für einen Mischkristall Magnesiorichterit$_{21}$Hydromagnesiorichterit$_{79}$ ab. Der Schmelzpunkt des reinen Hydromagnesiorichterits bei 580°C tritt in dem TX-Schnitt nicht mehr in Erscheinung.
Oberhalb der Schmelzkurve treten die gleichen Paragenesen mit Schmelzen auf wie bei 1 kb, an der unteren thermischen Stabilitätsgrenze ergibt sich ebenfalls die gleiche Abbauparagenese. Dieses Dreiphasenfeld Talk + Forsterit + Amphibol-Mischkristall erstreckt sich jedoch wegen der bei P_{H_2O} = 5 kb zu höheren Temperaturen hin verschobenen unteren thermische Stabilität der Amphibolphasen von 680°C auf der Zusammensetzung des Magnesiorichterits bis zu 600°C bei einem Mischkristall Magnesiorichterit$_{56}$Hydromagnesiorichterit$_{44}$.

Gegenüber 1 kb hat sich als Folge der Schmelzpunkterhöhung des Magnesiorichterits und der simultanen Schmelzpunkterniedrigung des Hydromagnesiorichterits das Feld Amphibol-Mischkristall + Schmelze deutlich ausgedehnt. Außerdem wird erstmals ein Teil des Liquidusfeldes durch den TX-Schnitt direkt angeschnitten: Auf der Zusammensetzung $Na_2O.MgO.3SiO_2$ liegt die Liquidustemperatur bei 900°C und steigt von hier aus bis auf 1000°C an einem Punkt bei 71 Mol % $Na_2O.MgO.3SiO_2$, an dem die Felder der Primärkristallisation des Forsterits und der Sekundärkristallisation des Forsterits und der Amphibolphasen enden. An der isothermen Untergrenze dieses Dreiphasenfeldes koexistiert bei 1 Mol % $Na_2O.MgO.3SiO_2$ ein Amphibol der Zusammensetzung Magnesiorichterit$_{98}$Hydromagnesiorichterit$_2$ mit Forsterit und einer Schmelze. Die Grenze des Feldes Forsterit + Amphibol-Mischkristall + Schmelze steigt von dem Verbindungspunkt zwischen dem Liquidusfeld der Amphibolphasen und dem des Forsterit bei 71 Mol % $Na_2O.MgO.3SiO_2$ bis zu einem peritektischen Punkt bei 1130°C und 2 Mol % $Na_2O.MgO.3SiO_2$ an, der den Schmelzpunkt des Magnesiorichterits definiert. Hier beginnt ein Feld der Sekundärkristallisation Forsterit + Enstatit + Schmelze, das sich mit isothermer Untergrenze und mit zu höheren Temperaturen hin anstei-

gender Obergrenze zum Forsterit-Feld über die Zusammensetzung des Magnesiorichterit hinaus bis zum Randsystem $MgO-SiO_2-H_2O$ fortsetzt.

6.5.3. Die Topologie der Liquidusfläche

Die Instabilität der H_2O-freien Na-Mg-Silikate bei P_{H_2O} = 5 kb führt dazu, daß bei diesem Druck nur noch die Amphibol-Mischkristallreihe auf der Liquidusfläche vertreten ist, wodurch sich deren Topologie erheblich vereinfacht: Mit sinkender Temperatur schließt sich an die Felder der Phasen des Randsystems Quarz, Orthoenstatit und Forsterit lediglich ein Schmelzenfeld der Amphibole an (Abb. 39).

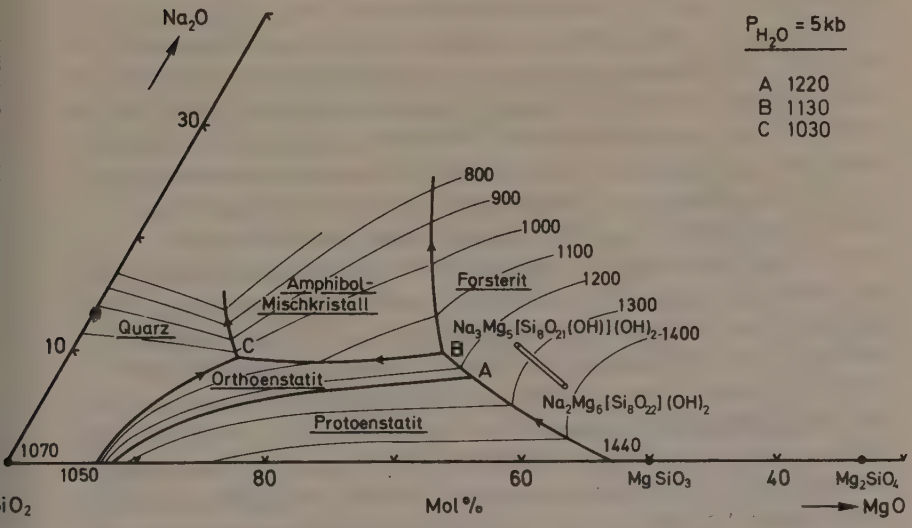

Abb. 39. Die Liquidusfläche des Si-reichen Teils des Systems $Na_2O-MgO-SiO_2-H_2O$ bei P_{H_2O} = 5 kb in der Projektion auf die H_2O-freie Basis. Liquidusfelder sind unterstrichen.

Die vom Randsystem $MgO-SiO_2-H_2O$ ausgehende Peritektikale Forsterit/ Enstatit verläuft bis zu dem peritektischen Punkt B bei 1130°C, dem Schmelzpunkt des reinen Magnesiorichterits. Von dieser absteigenden Gabelung aus zieht sich mit fallender Temperatur die Grenze zwischen dem Forsterit-Feld und dem der Amphibolphasen als peritektische Linie in den alkalireichen Teil des Systems hinein. Als eine weitere Peritektikale verläuft die Grenze zwischen dem Feld des Orthoenstatits und dem der Amphibolphasen bis zu Punkt C bei 1030°C, der die Liquidusfelder Quarz, Orthoenstatit und Amphibol-Mischkristall untereinander verknüpft. An diesem Punkt endet die vom Randsystem $MgO-SiO_2-H_2O$ her kommende Eutektikale Quarz/ Proto- bzw. Orthoenstatit, die sich als eutektikale Feldergrenze Quarz/Amphibol-Mischkristall in den Na-reicheren Teil des Systems fortsetzt.

Die Konfiguration der Schmelzenfelder ist von der 800°C-Isotherme ab aus den experimentellen Daten dieser Arbeit nicht mehr zu erschließen. Insbesondere kann keine Aussage darüber gemacht werden, wo der bei diesem Druck zweifellos existierende Übergang von den Paragenesen: kristalline Liquidusphase + wassergesättigte Schmelze + H_2O-Gas zu den Paragenesen kristalline Phase + fluide Phase stattfindet. Innerhalb des Randsystems $Na_2O-SiO_2-H_2O$ muß bei P_{H_2O} = 5 kb die fluide Phase die Zusammensetzung des Na-Disilikats schon überschritten haben, da der zweite kritische Endpunkt der Systeme $Na_2SiO_3-H_2O$ und $Na_2Si_2O_5-H_2O$ unterhalb 5 kb liegt. Diese Veränderung im Randsystem kann nicht ohne Auswirkungen auf das quaternäre System bleiben: Auch hier muß sich die fluide Phase beträchtlich in Richtung auf den SiO_2-Pol hin vorgeschoben haben.

In der Konfiguration der Schmelzenfelder zeichnet sich eine topologische Entwicklung ab, die sich schon in den Liquidusbeziehungen bei P_{H_2O} = 1 kb andeutet: Das Liquidusfeld der Amphibolphasen stößt mit steigendem Druck immer weiter in den Hochtemperaturbereich unmittelbar vor dem Randsystem $MgO-SiO_2-H_2O$ vor und vergrößert seinen Flächenanteil auf Kosten der Schmelzenfelder Quarz, Orthoenstatit und Forsterit. Von dieser Entwicklung wird das Feld der $MgSiO_3$-Phasen am wenigsten betroffen, da dieses sich gleichzeitig selbst in ursprünglich von den SiO_2-Phasen eingenommene Bereiche vorschiebt.

7. Petrologische Schlußfolgerung

7.1. Die Beziehungen der synthetischen Amphibol-Mischkristallreihe $Na_2Mg_6[Si_8O_{22}](OH)_2$ - $Na_3Mg_5[Si_8O_{21}(OH)](OH)_2$ zu natürlichen Amphibolen.

Durch Untersuchungen an synthetischen Richteriten (Charles 1974; Huebner und Papike 1970) hat sich gezeigt, daß der Mischbarkeitsbereich dieses kristallchemischen Endgliedes der Amphibolgruppe durch die Substitutionen Na = K in der A-Position und Mg = Fe^{2+} in den Oktaederpositionen $M_1+M_2+M_3$ sowie durch den Ersatz des OH^- durch F^- in der O_3-Position festgelegt wird. Die lückenlose Mischkristallbildung wird dabei durch die im Verlaufe der Substitutionen sich nicht verändernden Symmetrieeigenschaften der C 2/m-Zelle gewährleistet.

Für den theoretischen Fall einer Mischkristallreihe zwischen Richterit $Na_2CaMg_5[Si_8O_{22}](OH)_2$ und Magnesiorichterit $Na_2Mg_6[Si_8O_{22}](OH)_2$ durch eine Umbesetzung der M_4-Position als Folge der Substitution $Ca^{VIII} = Mg^{VIII}$ ist diese Voraussetzung aller Wahrscheinlichkeit nach nicht mehr gegeben, da beim Eintritt des kleineren Mg-Atoms in die M_4-Position die C 2/m-Symmetrie vermutlich verloren geht. Bei dem vergleichbaren Übergang von der C 2/m-Struktur des Tremolit $Ca_2Mg_5[Si_8O_{22}](OH)_2$ zur Pnma-Struktur des Anthophyllit $Mg_7[Si_8O_{22}](OH)_2$ führt diese Symmetrieänderung nämlich zu der Mischungslücke zwischen den Ca- und Mg-Amphibolen. Dementsprechend sollte der Übergang von der C 2/m-Struktur des Richterits zu der vermuteten P 2_1/m-Struktur des Magnesiorichterits ebenfalls durch eine Mischungslücke gekennzeichnet sein - wobei mangels experimenteller Daten offengelassen werden muß, in welchem Maße eine partielle Mischbarkeit von beiden Endgliedern aus möglich ist.

Wegen der strukturellen Unterschiede wären theoretisch auch Mischungslücken innerhalb der Mischkristallreihen zu anderen C 2/m-Amphibolen zu fordern. Die nachfolgenden vier Mischkristallreihen kämen als Beispiele dafür in Frage,

obwohl die Substitutionsmöglichkeiten weitgehend hypothetischen Charakter haben, da sie bislang nicht beobachtet worden sind:

1. $Na^{VIII-XI} + Na^{VIII} + Mg^{VIII} = Ca^{VIII} + Ca^{VIII}$

   Magnesiorichterit - Tremolit

   $NaNaMgMg_5[Si_8O_{22}](OH)_2$ - $CaCaMg_5[Si_8O_{22}](OH)_2$

2. $Na^{VIII} + Mg^{VIII} + Si^{IV} = Ca^{VIII} + Ca^{VIII} + Al^{IV}$

   Magnesiorichterit - Edenit

   $NaNaMgMg_5[Si_8O_{22}](OH)_2$ $NaCaCaMg_5[Si_7AlO_{22}](OH)_2$

3. $Mg^{VIII} + Mg^{VI} + Si^{IV} = Ca^{VIII} + Al^{VI} + Al^{IV}$

   Magnesiorichterit - $Richterit_{50}Sundiusit_{50}$

   $NaNaMgMg_5[Si_8O_{22}](OH)_2$ $NaNaCaMg_4Al[Si_7AlO_{22}](OH)_2$

4. $Mg^{VIII} + Mg^{VI} = Na^{VIII} + Al^{VI}$

   Magnesiorichterit - Eckermannit

   $NaNaMgMg_5[Si_8O_{22}](OH)_2$ $NaNaNaMg_4Al[Si_8O_{22}](OH)_2$

Für das Vorhandensein einer Mischungslücke innerhalb dieser vier hypothetischen Reihen spricht die Tatsache, daß bislang keine Ca- oder Na-Amphibole bekannt geworden sind, in deren Struktur Mg in der M_4-Position auftritt. Insofern können Amphibole dieser beiden Gruppen auch nicht Ausgangsphasen einer Substitution Na + H = Mg sein.
Trotzdem weisen sehr viele Amphibolanalysen von Ca- und Na-Amphibolen echte OH-Überschüsse von mehr als den idealen zwei Protonen pro Formeleinheit auf. Der Protonenüberschuß schwankt in der Mehrzahl der Fälle zwischen 2.0 und 3.0, in seltenen Fällen erreicht er sogar Werte zwischen 3.0 und 4.0.

In Tabelle 29 sind fünf Strukturformeln von naßchemisch analysierten Ca- und Na-Amphibolen aufgeführt, die wegen ihrer stöchiometrischen Exaktheit als vertrauenswürdige Diskussionsbasis angesehen werden können. Alle fünf Strukturformeln lassen den Schluß zu, daß das in M_4 auftretende Na durch eine Substitution des Typus $Na^{VIII} + H = R^{2+VIII}$ erklärt werden kann. Bei den Ca-Amphibolen kommt dabei in erster Linie als zweiwertiges Kation das Ca^{2+} in Betracht. Eine solche Substitution wäre durchaus mit der C 2/m-Struktur vereinbar, da sie in M_4 eine für Ca- oder Na-Amphibole plausible Besetzung nach sich ziehen würde. Lediglich das zusätzliche Proton müßte in Analogie zu der Phase $Na_3Mg_5[Si_8O_{21}(OH)](OH)_2$ bei höheren Substitutionsgraden zu einer strukturellen Verzerrung führen.

Die Substitution Na + H = Mg führt schon bei den Amphibolphasen mit einer Ca:Na-Besetzung der M_4-Position von 1:1 zu theoretischen Endgliedern (Abb. 40): Der vollständige Ersatz des Ca durch Na leitet vom Richterit $NaNaCaMg_5[Si_8O_{22}](OH)_2$ zum Hydromagnesiorichterit $NaNaNaMg_5[Si_8O_{21}(OH)](OH)_2$ über, aus dem Sundiusit $NaNaCaMg_3Al_2[Si_6Al_2O_{22}](OH)_2$ entsteht die hypothetische Phase $NaNaNaMg_3Al_2[Si_6Al_2O_{21}(OH)](OH)_2$. Demgegenüber stellen die aus dem "Hornblende-Trapez" Tremolit-Tschermakit-Edenit-Pargasit hervorgegangenen vier Phasen: $oNaCaMg_5[Si_8O_{21}(OH)](OH)_2$, $oNaCaMg_3Al_2[Si_6Al_2O_{21}(OH)](OH)_2$, $NaNaCaMg_5[Si_7AlO_{21}(OH)](OH)_2$ und $NaNaNaMg_4Al[Si_6Al_2O_{21}(OH)](OH)_2$ wegen des in M_4 noch vorhandenen Ca-Atoms nur Zwischenglieder dar. Eine Weiterführung der Substitution Na + H = Ca würde bei den theoretischen Endgliedern $oNaNaMg_5[Si_8O_{20}(OH)_2](OH)_2$, $oNaNaMg_3Al_2[Si_6Al_2O_{20}(OH)_2](OH)_2$, $NaNaNaMg_5[Si_7AlO_{20}(OH)_2](OH)_2$ und schließlich $NaNaNaMg_4Al[Si_6Al_2O_{20}(OH)_2](OH)_2$ in einem H^+-Überschuß von insgesamt 2 Protonen pro Formeleinheit resultieren. Für die Tremolit-Tschermakit-Reihe erscheint die Substitutionsmöglichkeit Na + H = Ca jedoch unwahrscheinlich, da Ca-Amphibole mit $Na_{0.50}Ca_{0.50}$-Besetzung der M_4-Position bei gleichzeitig freier A-Position unbekannt sind.

Tabelle 29

Natürliche Amphibolphasen der Na- und der Ca-Gruppe mit (OH)-Überschuß (Umrechnung von naßchemischen Analysen auf der Basis von 24 (O,OH))

1. Hornblende (Robinson und Jaffe 1969 - Probe 7A8BX)

$$K_{0.06}{}^{Na}{}_{0.13}\,{}^{Na}{}_{0.32}\,{}^{Ca}{}_{1.51}\,{}^{Mn}{}_{0.03}\,{}^{Fe^{2+}}{}_{0.14}\,{}^{Fe^{2+}}{}_{2.02}\,{}^{Mg}{}_{1.91}\,{}^{Ti}{}_{0.11}\,{}^{Fe^{3+}}{}_{0.55}\,{}^{Al}{}_{0.41}\quad [{}^{Si}{}_{6.66}\,{}^{Al}{}_{1.34}\,{}^{O}{}_{21.71}\,{}^{(OH)}{}_{0.29}]\,{}^{(OH)}{}_{2}$$

2. Richterit (Chihara 1970 - Probe 081-5)

$$K_{0.06}{}^{Na}{}_{0.47}\,{}^{Na}{}_{1.06}\,{}^{Ca}{}_{0.94}\quad {}^{Fe^{2+}}{}_{0.11}\,{}^{Mg}{}_{4.25}\,{}^{Fi}{}_{0.01}\,{}^{Fe^{3+}}{}_{0.32}\,{}^{Al}{}_{0.31}\quad [{}^{Si}{}_{7.69}\,{}^{Al}{}_{0.31}\,{}^{O}{}_{21.81}\,{}^{(OH)}{}_{0.19}]\,{}^{(OH)}{}_{2}$$

3. Hastingsit (Quensel 1914)

$$K_{0.40}{}^{Na}{}_{0.37}\,{}^{Na}{}_{0.28}\,{}^{Ca}{}_{1.70}\,{}^{Mn}{}_{0.02}\quad {}^{Mn}{}_{0.11}\,{}^{Fe^{2+}}{}_{3.41}\,{}^{Mg}{}_{0.32}\,{}^{Ti}{}_{0.11}\,{}^{Fe^{3+}}{}_{0.92}\,{}^{Al}{}_{0.13}\quad [{}^{Si}{}_{6.07}\,{}^{Al}{}_{1.93}\,{}^{O}{}_{21.83}\,{}^{(OH)}{}_{0.17}]\,{}^{(OH)}{}_{2}$$

4. Hornblende (Robinson und Jaffe 1969 - Probe 7A8BX)

$$K_{0.02}{}^{Na}{}_{0.19}\,{}^{Na}{}_{0.22}\,{}^{Ca}{}_{1.62}\,{}^{Mn}{}_{0.02}\,{}^{Fe^{2+}}{}_{0.14}\,{}^{Fe^{2+}}{}_{0.78}\,{}^{Mg}{}_{3.03}\,{}^{Ti}{}_{0.08}\,{}^{Cr}{}_{0.01}\,{}^{Fe^{3+}}{}_{0.41}\,{}^{Al}{}_{0.69}\quad [{}^{Si}{}_{6.39}\,{}^{Al}{}_{1.61}\,{}^{O}{}_{21.71}\,{}^{(OH)}{}_{0.29}]\,{}^{(OH)}{}_{2}$$

5. Hornblende (Robinson und Jaffe 1969 - Probe 6A9X)

$$K_{0.04}{}^{Na}{}_{0.17}\,{}^{Na}{}_{0.33}\,{}^{Ca}{}_{1.51}\,{}^{Mn}{}_{0.04}\,{}^{Fe^{2+}}{}_{0.12}\,{}^{Fe^{2+}}{}_{1.17}\,{}^{Mg}{}_{2.69}\,{}^{Ti}{}_{0.09}\,{}^{Fe^{3+}}{}_{0.36}\,{}^{Al}{}_{0.69}\quad [{}^{Si}{}_{6.43}\,{}^{Al}{}_{1.57}\,{}^{O}{}_{21.54}\,{}^{(OH)}{}_{0.46}]\,{}^{(OH)}{}_{2}$$

Mit der Substitution $Na^{VIII} + H = Ca^{VIII}$ lassen sich aber nicht alle Protonenüberschüsse in natürlichen Amphibolen erklären. In Tabelle 29 genügen nur die Amphibolphasen Nr. 1 (Hornblende), Nr. 2 (Richterit) und Nr.3 (Hastingsit) dieser Bedingung, bei den Hornblenden Nr. 4 und Nr. 5 übersteigt dagegen der H^+-Überschuß den Na-Anteil an der M_4-Position. Für diese Phasen käme als Erklärungsmöglichkeit die Substitution $Fe^{2+} + H^+ = Fe^{3+}$ in Frage, die ebenfalls zu Protonenüberschüssen in Amphibolstrukturen führen kann. Semet (1973) beschreibt synthetische Magnesiohastingsite, die nur bei hohen Sauerstoff-Fugazitäten der idealen Struk-turformel $NaCaCaMg_4Fe^{3+}[Si_6Al_2O_{22}](OH)_2$ entsprechen. Bei geringem f_{O_2} tritt dagegen neben Fe^{3+} auch Fe^{2+} in den Oktaederpositionen auf. Diese Fe^{2+}-haltigen Phasen weisen dann überschüssiges H^+ auf.
Die sich hierin andeutende Substitution $Fe^{2+} + H^+ = Fe^{3+}$ wäre grundsätzlich auf alle Fe enthaltenden Amphibole anwendbar - u.a. könnte sie bei Fe^{2+}/Fe^{3+}-haltigen Al-Anthophylliten verwirklicht sein, da gelegentlich auch in der Reihe Anthophyllit-Al-Anthophyllit Protonenüberschüsse festzustellen sind (Robinson und Jaffe 1969). Das in den Al-Anthophylliten enthaltene Na ist aber nicht Resultat eines Ersatzes eines Mg-Atoms in der M_4-Position durch ein Na-Atom im Zuge der Substitution Na + H = Mg, Na besetzt vielmehr die 6-fach koordinierte A-Position als Folge der gekoppelten Substitution $Na^{VI} + Al^{IV} = Si^{IV}$ (Papike und Ross 1970 ; Robinson, Ross und Jaffe 1971).

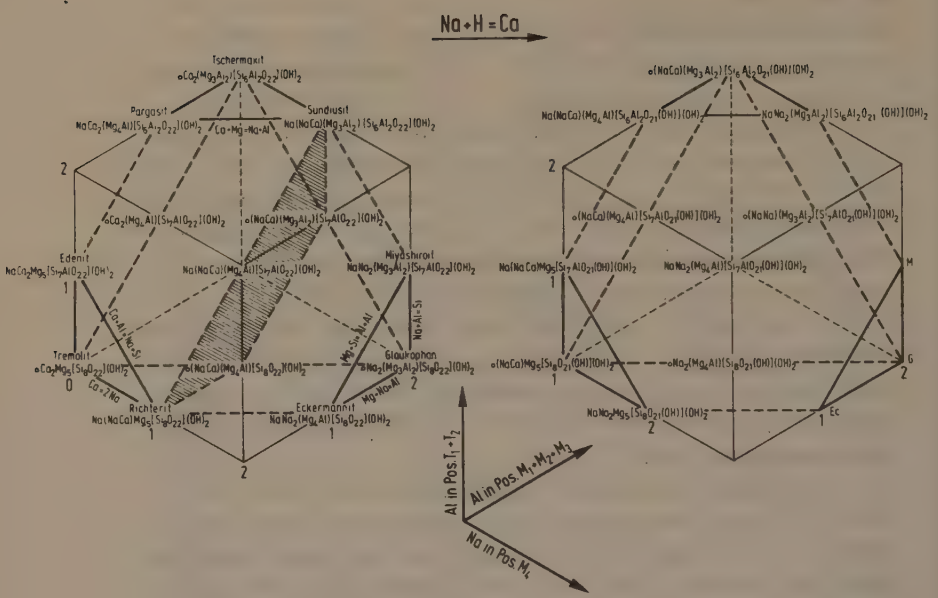

Abb. 40. Die Substitution $Na^{VIII} + H = Ca^{VIII}$ als theoretische Protonisierungsmöglichkeit für die Gruppe der Ca- und Na-Amphibole. Das Diagramm der kristallchemischen Beziehungen der 9 Endglieder im linken Teil ist in Anlehnung an Phillips (1966) gezeichnet. "o" am Anfang einer Strukturformel weist auf eine freie A-Position hin. Die schraffierte Fläche bezeichnet die konventionelle Grenze zwischen Ca- und Na-Amphibolen bei $Ca_{0.50}Na_{0.50}$-Besetzung der M_4-Position.

Die Phasen: $oCa_2Mg_4Al[Si_7AlO_{22}](OH)_2$ ("Gemeine Hornblende"), $oNaCaMg_3Al_2[Si_7AlO_{22}](OH)_2$ ("Barroisit"); $Na_2CaMg_4Al[Si_7AlO_{22}](OH)_2$ ("Magnesiokatophorit") und

Fortsetzung Text Abb. 40

oNaCaMg$_4$Al[Si$_8$O$_{22}$](OH)$_2$ ("Eckrit") stellen keine echten kristallchemischen Endglieder dar, da ihr Chemismus durch jeweils zwei der 9 Basismoleküle beschrieben werden kann.

Der rechte Teil der Abbildung definiert die aus den Basisamphibolen ableitbaren hypothetischen Amphibolphasen mit OH-Überschuß. Mit Ausnahme der nicht zu der Substitution Na + H = Ca befähigten Na-Amphibole Eckermannit, Miyashiroit und Glaukophan bleiben auch die neuen Phasen durch die im linken Teil des Diagramms angegebenen Basissubstitutionen verbunden.

Obwohl natürliche Vorkommen von Amphibolen der Mischkristallreihe Na$_2$Mg$_6$[Si$_8$O$_{22}$](OH)$_2$-Na$_3$Mg$_5$[Si$_8$O$_{21}$(OH)](OH)$_2$ bislang nicht bekannt sind, ist ein Auftreten dieser Amphibolphasen in natürlichen Gesteinen nicht von vorneherein auszuschließen. Aufgrund ihrer Stabilität wären insbesondere Mg-reiche und somit Na-arme Amphibole in Hochtemperaturparagenesen bei einem Wasserdruck bis zu 5 kb als mögliche Phasen in Betracht zu ziehen. Die ungewöhnliche chemische Zusammensetzung der synthetischen Magnesiorichterite setzt einem solchen natürlichen Vorkommen vermutlich jedoch enge Grenzen: Die erforderlichen Pauschalchemismen müssen nicht nur sehr Mg-reich, sondern daneben auch fast Al- und Ca-frei sein, da einerseits Al die Bildung von Orthoamphibolen der Reihe Anthophyllit-Al-Anthophyllit nach sich zieht, andererseits Ca das Entstehen von Richterit sensu stricto zur Folge hat. Sowohl die Reihe der rhombischen Amphibole als auch der Klinoamphibol Richterit engen die Koexistenzmöglichkeiten der Magnesiorichterite mit anderen Phasen der Systeme Na$_2$O-MgO-Al$_2$O$_2$-SiO$_2$-H$_2$O bzw. Na$_2$O-MgO-CaO-SiO$_2$-H$_2$O ein, besonders innerhalb des Systems Na$_2$O-MgO-CaO-SiO$_2$-H$_2$O, da die obere thermische Stabilitätsgrenze der Phase Na$_2$CaMg$_5$[Si$_8$O$_{22}$](OH)$_2$ (bis zu 1 kb) immer über der Schmelzkurve der Phase Na$_2$Mg$_6$[Si$_8$O$_{22}$](OH)$_2$ liegt. Dadurch sind bei Gegenwart von Ca nur dann Paragenesen mit Amphibolen der Magnesiorichteritreihe zu erwarten, wenn die Pauschalzusammensetzung des Gesteins wenigstens Ca-ärmer als der Richterit ist.

Ganz analoge Voraussetzungen gelten für das System Na_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O. Hier erweitert allerdings die vergleichsweise geringere thermische Stabilität der Orthoamphibole die Koexistenzmöglichkeit der Magnesiorichterite mit anderen Phasen des Systems: Bei einem Wasserdruck von 1 kb liegt die obere thermische Stabilitätsgrenze des reinen Magnesiorichterits 110°C über der des reinen Anthophyllits, bei 5 kb erweitert sich dieser Abstand sogar dann auf 330°C. Insofern erscheint das Al für die Bildung von Paragenesen mit den synthetischen Magnesiorichteritphasen weniger hinderlich als das Ca.

Im Gegensatz zum Richterit, der ein zwar seltener, aber in den unterschiedlichsten Gesteinen wie peralkalinen Rhyoliten (Comenditen und Pantelleriten), Alkalibasalten, Gneisen und Skarnen auftretender Alkaliamphibol ist, dürfte die Magnesiorichteritreihe auf Mg-reiche, aber Ca-arme und wenig Al-führende Alkaligesteine beschränkt bleiben.

Von großer petrologischer Bedeutung ist das Auftreten von Amphibolphasen auch in extraterrestrischen Gesteinen, da sie Aufschluß über die Rolle des H_2O bei extraterrestrischen petrogenetischen Prozessen geben können. Die bislang entdeckten Amphibole sind bemerkenswerterweise sämtlich Richteritphasen, die jedoch anscheinend vollständig fluoriert sind. So beschreiben Gay, Bancroft und Bown (1970) einen Richterit aus dem Blasenhohlraum eines lunaren Basaltes und Olsen (1973) drei Richteritphasen aus Meteoriten (Chondriten), darunter einen Amphibol aus einem Enstatit-Chondriten, bei dem augenscheinlich die M_4-Position zu 0.3 durch Mg besetzt ist. Die sich hierin andeutende kristallchemische Beziehung zu der synthetischen Phase $Na_2Mg_6[Si_8O_{22}]F_2$ ist jedoch mit großen Unsicherheiten behaftet, da die angeführten Mikrosondenanalysen bei der Umrechnung auf eine Amphibolformel sämtlich Anionendefizite ergeben.

Die erwähnten Fluorrichterite schließen nicht zwangsläufig wegen der fehlenden Hydroxylgruppen die Anwesenheit von H_2O bei ihrer Entstehung aus: Der Einbau des F^- stabilisiert

die Amphibolstruktur sehr deutlich bei niedrigem Druck. Während die obere thermische Stabilitätsgrenze des Hydroxyrichterits nach Extrapolation der Daten von Charles (1975) bei einem hypothetischen Wertvon ca. 750°C/ 1 atm liegt, steigt sie für den Fluorrichterit auf ca. 1200°C/ 1 atm an (Huebner und Papike 1970). Unter den für chondritische Paragenesen allgemein angenommenen Niederdruckbedingungen (van Schmus und Wood 1967; Dodd, van Schmus und Koffman 1967) ergibt sich demnach die Möglichkeit einer Entstehung fluorierter Richteritphasen selbst bei Gegenwart von H_2O, sofern nur die Bildungstemperaturen hoch genug sind.

7.2. Die Beziehungen der synthetischen Phase $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ zu natürlichen Phasen der Osumilitgruppe

Die synthetische Phase $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ stellt ein kristallchemisches Endglied der relativ seltenen Gruppe von Mineralen mit Osumilitstruktur dar, für die die allgemeine Strukturfomel $C^{XII}\ B^{IX}\ A^{VI}_2\ T2^{IV}_3 T1^{IV}_{12}\ O_{30}$ gilt. Bei natürlichen Vertretern dieser Gruppe können die Positionen C, B, A, T1 und T2 von folgenden Kationen besetzt werden:

C^{XII} = Na^+, K^+, Ca^{2+}

B^{IX} = Na^+, K^+

A^{VI} = Mg^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}

$T2^{IV}$ = Mg^{2+}, Fe^{2+}, Al^{3+}, Fe^{3+}

$T1^{IV}$ = Si^{4+}, Al^{3+}

Die wesentlichen Merkmale der Struktur sind in Abschnitt 4.2.1. an Hand der Kristallstruktur der synthetischen Phase $K_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ diskutiert worden (Abb. 7).
Die wenigen Mineralbeispiele der Osumilitgruppe lassen sich einer Al-freien und einer Al-führenden Mischkristallreihe zuordnen, denen die einfachen Substitutionen Na = K und Mg = Fe^{2+} gemeinsam sind. Beide Reihen werden kristallchemisch untereinander durch die gekoppelten Substitutionen:

$$(Na,K)^{IX} + (Mg,Fe^{2+})^{IV} = Al^{IV}$$
$$(Mg,Fe^{2+})^{IV} + Si^{IV} = Al^{IV} + Al^{IV}$$

verbunden. Während durch die letztgenannte Substitution lediglich tetraedrisch koordiniertes Al in den Positionen T1 und T2 durch Si in T1 und durch (Mg,Fe^{2+}) in T2 ersetzt wird, führt die zuerst aufgeführte Substitution beim Ersatz des Al^{IV} durch $(Mg,Fe^{2+})^{IV}$ in der Position T2 zum Eintritt eines (Na,K)-Atoms in die (bei den Al-haltigen Phasen unbesetzte) B-Position. Die Al-freien synthetischen Glieder $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ und $K_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ stellen somit "gestopfte" Osumilitstrukturen dar.
Die bei natürlichen Vertretern der Osumilitgruppe zu beobachtende Vormachtstellung Na > K bei gleichzeitigem Überwiegen Mg > Fe und umgekehrt der Koppelung von K > Na mit Fe > Mg hat zu der konventionellen Namengebung Roedderit $(\underline{Na},K)_2(\underline{Mg},Fe)_5Si_{12}O_{30}$ (Fuchs, Frondel und Klein 1966) und Merrihueit $(\underline{K}, Na)_2(\underline{Fe}, Mg)_5Si_{12}O_{30}$ (Dodd, van Schmus und Marvin 1965) für die Al-freien und Yagiit $(\underline{Na},K)(\underline{Mg},Fe)_2Al_3Si_{10}Al_2O_{30}$ (Bunch und Fuchs 1969) und Osumilit $(\underline{K}, Na)(\underline{Fe}, Mg)_2Al_3Si_{10}Al_2O_{30}$ (Miyashiro 1956) für die Al-führenden natürlichen Glieder geführt. Vereinfacht lassen sich vier Endglieder durch folgende Strukturformeln darstellen:

Roedderit	Na^{XII}	Na^{IX}	Mg^{VI}_2	Mg^{IV}_3	Si^{IV}_{12}	O_{30}
Merrihueit	K^{XII}	K^{IX}	Fe^{2+VI}_2	Fe^{2+IV}_3	Si^{IV}_{12}	O_{30}
Yagiit	Na^{XII}		Mg^{VI}_2	Al^{IV}_3	$Si^{IV}_{10}Al^{IV}_2$	O_{30}
Osumilit	K^{XII}		Fe^{2+VI}_2	Al^{IV}_3	$Si^{IV}_{10}Al^{IV}_2$	O_{30}

Entgegen ursprünglichen Annahmen nimmt die Osumilitstruktur kein molekulares H_2O auf. Die diesbezüglichen Angaben in der Strukturbestimmung von Brown und Gibbs (1969) beruhen auf einer Fehlbestimmung (persönliche Mitteilung von Brown und Gibbs in Olsen und Bunch 1970). Olsen und Bunch (1970) konnten bei Analysen von Probenmaterial der drei bislang bekannten Osumulit-Vorkommen Sakkabira (Japan), Monte Arci (Sar-

dinien) und Obsidian Cliffs (Oregon, USA) kein H_2O nachweisen.

Natürliche Roedderitphasen können aufgrund ihrer chemischen Zusammensetzung und ihrer physikalischen Eigenschaften in erster Näherung als Zwischenglieder der synthetischen Mischkristallreihe $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ - $K_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ aufgefaßt werden. Aus Tabelle 30 geht hervor, daß die (bislang als einzige bekannten) physikalischen Daten des Roedderits aus dem Indarch Meteoriten (Fuchs, Frondel und Klein 1966) mit der Zusammensetzung

$(Na_{1.3}K_{0.69})_{1.99}(Mg_{4.86}Fe_{0.27})_{5.13}(Si_{11.88}Al_{0.07})_{11.95}O_{30}$

hinsichtlich der Gitterkonstanten, Brechungsindizes und Dichte zwischen die Werte der Synthetischen Phasen $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ und $K_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ fallen.

Seifert und Schreyer (1969) haben als erste darauf hingewiesen, daß die Gitterkonstanten beider Phasen erheblich voneinander abweichen (die Elementarzelle des synthetischen $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ aber der des natürlichen Osumilits sehr nahe kommt) und die Ursache für die beobachtete Abweichung im Eintritt des größeren K^+ in die Osumilitstruktur vermutet. Khan, Baur und Forbes (1972) haben die Richtigkeit dieser Annahme bestätigt: Die Besetzung der in der Osumulitstruktur freien B-Position mit einem Na-Atom zieht keine Veränderungen dieses Polyeders nach sich, während der Eintritt des größeren K in die B-Position die O_1-Atome auseinanderrücken läßt und dadurch eine Zunahme von a_o bewirkt. Gleichzeitig treten die O_3-Atome näher an K^+ heran, was sich in einer Kontraktion von c_o äußert.

Der von Khan, Bauer und Forbes (1972) beschriebene Mechanismus bietet eine Erklärungsmöglichkeit für die Tatsache, daß der Merrihueit (Dodd, van Schmus und Marvin 1965) trotz der Besetzung der B-Position durch K^+ mit c_o = 14.32 Å nicht die erwartete Reduktion der c_o-Gitterkonstante zeigt. Die zu verzeichnende Aufweitung in Richtung c_o ist hier auf die Besetzung der von O_3-Atomen koordinierten T2-Position durch Fe^{2+} anstelle von Mg zurückzuführen. Da der effektive Ionenradius des Fe^{2+IV} mit 0.63 Å deutlich über dem des Mg^{IV} mit $r_{eff.}$ = 0.49 Å liegt (Shannon und Prewitt 1969), wird eine Verschiebung der O_3-Atome auf das K-Atom hin nicht mehr möglich.

Tabelle 30

Gitterkonstanten, Brechnungsindizes und Dichten von synthetischen Phasen und Mineralen der Osumilitgruppe

	a_o	c_o	ω	ε	$D_{ber.}$	$D_{beob.}$
Synth. $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ diese Arbeit)	10.150	14.279	1.520	1.525	2.556	--
Synth. $K_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ (Seifert und Schreyer 1969)	10.220	14.149	1.545	1.550	2.636	--
Natürl. Roedderit (Fuchs, Frondel und Klein 1966)	10.139	14.275	1.537	1.542	--	2.6
Natürl. Merrihueit (Dodd, van Schmus und Marvin 1965)	10.160	14.320	(1.543 -	1.550	2.870	--
Natürl. Yagiit Bunch und Fuchs 1969)	10.090	14.200	1.536	1.549	2.700	--
Synth. Osumilit (Schreyer und Seifert 1967)	10.078	14.317	$\bar{n}$ = 1.539		2.594	2.595
Natürl. Osumilit Brown und Gibbs 1969)	10.155	14.284	1.546	1.550	--	2.640

Minerale der Roedderit-Merrihueit-Reihe sind außerordentlich seltene Gemengteile extraterrestrischer und terrestrischer Gesteine, wobei die Vorkommen in Meteoriten bislang zahlenmäßig überwiegen: Vier Paragenesen mit Roedderitphasen und einer Paragenese mit Merrihueitphasen aus Meteoriten (Indarch, Kota Kota, Wichita County, Canyon Diablo, Mezö Madaras) steht eine Paragenese mit Roedderit aus einem terrestrischen Ultrabasit (Opinsk Massiv, Sowjetunion) gegenüber (Tabelle 31).

Bei den meteoritischen Vorkommen handelt es sich um an den Silikatanteil von Chondriten und Eisenmeteoriten gebundene Paragenesen, die nur einen geringen Bruchteil der gesamten Meteoritenmassen ausmachen. Nach Schätzungen von Fuchs, Frondel und Klein (1966) erreicht beispielsweise der Roedderit-Anteil im Indarch Meteoriten einen Maximalwert von 0.1 %. Die Menge des Roedderits in dem Vorkommen von Opinsk dürfte nach den Beschreibungen von Glasunow et al. (1973) weit unter diesem Wert liegen.

Tabelle 31

Natürliche Vorkommen von Mineralen der Roedderit-Merrihueit-Reihe

I. Extraterrestrische Gesteine	Meteoritenklasse:	Paragenese:
1. Indarch Meteorit (Fuchs, Frondel und Klein 1966) (Olsen 1967a)	Enstatit-Chondrit (E 4)	Hauptgemengteile: Enstatit, Klinoenstatit, Troilit, Nickeleisen, Schreibersit, Hochalbit (Ab 90) Nebengemengteile (5 % des Meteoriten): Roedderit, Tridymit (0.1 % des Meteoriten). Oldhamit, Graphit, kohlige Substanz, Glas mehrere unbekannte Phasen inkl. eines Mg, Fe, Mn, Cr-Sulfids
2. Kota-Kota Meteorit (persönliche Mitteilung von Binns und Davis in Fuchs, Frondel und Klein 1966)	Enstatit-Chondrit (E 4)	Hauptgemengteile: Enstatit Nebengemengteile: Roedderit, Albit
3. Canyon Diablo Meteorit (Olsen 1973) (Olsen, Huebner, Douglas und Plant 1973)	Oktaedrit (Og)	Graphiteinschluß in Nickeleisen mit: Roedderit, Olivin (Fo 99), Hochalbit, Fluorrichterit, Krinovit, Chromit, Ureyit, Troilit, Sphalerit
4. Wichita County Meteorit (Fuchs, Frondel und Klein 1966) (Olsen 1967a, 1967b)	Oktaedrit (Og)	Graphiteinschluß in Nickeleisen mit: Roedderit, Olivin (Fo 99) Hochalbit (Ab 99) Fluorrichterit, Whitlockit, unbekanntes Silikat, unbekanntes Phosphat
5. Mezö-Madaras Meteorit (Dodd, van Schmus und Marvin 1965) (Dodd, van Schmus und Marvin 1966)	Gewöhnlicher Chondrit (vermutlich L 3)	Hauptgemengteile: Klinoenstatit-Klinoferrosilit (En 84), Nebengemengteile: Merrihueit, Olivin (Fo 76), Glas, Nickeleisen
II. Terrestrische Gesteine		
Ultrabasit des Opinsk Massivs, Wostotschny Sajan Gebirge, Sowjetunion (Glasunow, Afonin, Perfiljewa und Frolowa, 1973)		Roedderit als Mikroeinschluß in Olivin

7.2.1. Deutungsmöglichkeiten für die Genese der meteoritischen Paragenesen mit Mineralen der Roedderit-Merrihueit-Reihe

Für eine petrologische Beurteilung der chondritischen Paragenesen mit Mineralen der Roederit-Merrihueit-Reihe ergeben sich gewisse Unsicherheitsfaktoren, da von den fünf zitierten Vorkommen nur die merrihueitführende Paragenese des Mezö-Madaras Meteoriten detailliert beschrieben worden ist (Dodd, van Schmus und Marvin 1966). Der Merrihueit tritt in diesem nichtequilibrierten Chondriten innerhalb einiger weniger Chondren zusammen mit Enstatit, Fe-haltigem Olivin und Glas auf. Merrihueit bildet Einschlüsse im Enstatit und zeigt auf Korngrenzen zum Pyroxen Säume von Olivin. Nach Dodd et al. (1966) ist das interne Gefüge der merrihueitführenden Chondren zweifelsfrei magmatischen Ursprungs: Es zeigt Anzeichen einer primären Kristallisation von Enstatit aus einer Schmelze, sowie typische Quenchstrukturen des Pyroxens und des Merrihueits in Form radialstrahliger Mineralaggregate. Nach Ansicht der genannten Autoren ist diese Kristallisation in ursächlichem Zusammenhang mit der Entstehung der Chondren zu sehen: Mg-reiche, alkalihaltige primitive Materie wurde durch Erhitzen über die Liquidustemperatur völlig aufgeschmolzen und kühlte dann im Rahmen eines Abschreckungsvorganges sehr schnell ab. Das Ergebnis dieses Prozesses waren mm-große, tropfenförmige Gebilde, deren mineralogische Zusammensetzung deutlich ein Ungleichgewicht der auftretenden Phasen widerspiegelt.
Obwohl das System Na_2O-MgO-SiO_2 wegen des im Merrihueit vorhandenen K^+und Fe^{2+} nur bedingt zur Erklärung der Paragenese herangezogen werden kann, stützen doch die Phasenbeziehungen dieses Systems bei 1 atm die Deutung von Dodd et al. (1966) in hohem Maße. Eine vergleichbare Modellparagenese: Enstatit (als Liquidusphase) + $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ + Forsterit kann bei Atmosphärendruck als Ergebnis einer Kristallisation einer Mg-reichen Schmelze entstehen, wenn die Pauschalzusammensetzung einen Kristallisationsbeginn innerhalb des Enstatit-Feldes

erlaubt. Dieser Bedingung genügen alle Zusammensetzungen innerhalb des Kompatibilitätsdreiecks Forsterit-Enstatit-$Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$, die vom Liquidusfeld des Enstatits überdeckt werden (Abb. 1). In diesen Pauschalzusammensetzungen reicht die Alkalikonzentration von 1 - 6.3 Gew% Na_2O, die erforderlichen Liquidustemperaturen sinken von ca. 1520°C mit steigendem Na-Gehalt bis auf 1190°C ab.
Bei einer Abkühlung der in diesem Bereich lokalisierten Schmelzen kristallisiert als erste Phase Protoenstatit aus, dessen Menge bei weiterem Absinken der Temperaturen solange zunimmt, bis die Zusammensetzung der Schmelze auf ihrem Kristallisationspfad die Grenze zum Liquidusfeld der Phase $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ erreicht hat. Von hier ab folgt bei weiterer Abkühlung der Kristallisationspfad der Schmelze der Feldergrenze Protoenstatit/$Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ unter Resorption von schon kristallisiertem Protoenstatit und gleichzeitiger Kristallisation von $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$. Bei 1190°C (Punkt B) reagiert schließlich Protoenstatit mit der Restschmelze zu Forsterit + $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$. Unter Gleichgewichtsbedingungen ist damit die Kristallisation für innerhalb des Kompatibilitätsdreiecks Enstatit-Forsterit-$Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ liegende Ausgangszusammensetzungen beendet. Dagegen können Schmelzen mit vom Protoenstatit-Feld überlappten Pauschalzusammensetzungen, die außerhalb dieses Kompatibilitätsdreiecks liegen, den Punkt B unter Gleichgewichtsbedingungen noch passieren, so daß theoretisch die hier einsetzende peritektische Reaktion durch Abschreckung "eingefroren" werden könnte: Enstatit müßte an diesem Punkt völlig verschwinden, Forsterit dagegen neu auftreten. Bei Verhinderung der Gleichgewichtseinstellung wäre die metastabile Phasenvergesellschaftung Protoenstatit + $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ + Forsterit + Glas wahrscheinlich.
Innerhalb des Systems K_2O-MgO-SiO_2 (Roedder 1951) ist ein ähnlicher (vom Protoenstatit-Feld ausgehender) Kristallisationspfad bis zu dem/oder über den analogen peritektischen Punkt Enstatit, $K_2Mg_5Si_{12}O_{30}$, Forsterit, Schmelze bei 1155°C/1 atm hinaus nur für einen ganz kleinen Bereich innerhalb des Pro-

toenstatit-Feldes lokalisierter Schmelzen möglich, die deutlich K- und Si-reicher sind als die vergleichbaren Schmelzen des Systems Na_2O-MgO-SiO_2. Ursache für die geringe chemische Variationsmöglichkeit dieser Schmelzen sind das weite Vorspringen der Feldergrenze Protoenstatit/Forsterit in den Si-reichen Teil des Systems K_2O-MgO-SiO_2 sowie das Temperaturmaximum auf der Feldergrenze Protoenstatit/$K_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ bei 1174°C/1atm.
Trotzdem erscheint ein K-reicher Mischkristall $(K, Na)_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ in Koexistenz mit Protoenstatit, Forsterit und Schmelze nicht unwahrscheinlich, da innerhalb des quaternären Systems Na_2O-K_2O-MgO-SiO_2 das erwähnte thermische Maximum theoretisch verschwinden muß, weil die Phase $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ nicht wie $K_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ inkongruent zu $MgSiO_3$ + Schmelze schmilzt, sondern an ihrer oberen thermischen Stabilitätsgrenze zu Protoenstatit + Tridymit + Schmelze reagiert.
Für die thermische Geschichte der merrihueitführenden Chondren des Mezö-Madaras Chondriten ergibt sich ein weiterer Anhaltspunkt aus der Tatsache, daß Dodd et al. (1966) Klinoenstatit mit polysynthetischer Zwillingsbildung beobachtet haben. Nach Smyth (1974) ist polysynthetische Verzwillingung bei Klinoenstatit ein sicheres Zeichen für schnelle Abkühlung von bei höheren Temperaturen entstandenem Protoenstatit: Der zwischen 1000 - 1157°C bei 1 atm stabile rhombische (nicht abschreckbare) Protoenstatit wandelt sich nur bei sehr langsamer Abkühlung in den zwischen 600 - 1000°C stabilen Orthoenstatit um, da der Ordnungsprozeß innerhalb des Gitters (schon bei konstanter Temperatur) mehrere Tage in Anspruch nimmt. Bei schneller Abkühlung innerhalb weniger Sekunden findet dagegen ein nur temperaturabhängiger Übergang von der Struktur des Protoenstatits in die des monoklinen Tiefklinoenstatits statt. Angesichts dieses experimentellen Befundes werden länger andauernde Temperungsprozesse bei höheren Temperaturen nach der Entstehung der hier zur Diskussion stehenden Paragenese unwahrscheinlich, und zwar nicht nur im Hinblick auf die einzelnen Chondren,

sondern auch in Bezug auf den gesamten Chondriten. (Dodd et al. (1966) hatten noch verstärkte Kristallisation unter Subsolidusbedingungen als Folge einer Temperung vermutet.)

Eine solche Annahme würde mit Ergebnissen von Onuma et al. (1972) und Grossman und Larimer (1974) in Einklang stehen, die für die polymikten Aggregate (Matrix + Chondren), die die Chondriten darstellen, folgende Agglomerationstemperaturen ermittelt haben:

Enstatit-Chondriten (E) und gewöhnliche Chondriten (H):	470 - 480°K
Gewöhnliche Chondriten (L + LL):	450 - 460°K
Kohlige Chondriten (C);	ca. 350°K

Obwohl über die restlichen vier meteoritischen Paragenesen mit Roedderitphasen keine annähernd so genauen Angaben wie über das Merrihueit-Vorkommen vorliegen, verdient die Tatsache, das Olsen (1967b) und Olsen, Huebner, Douglas und Plant (1973) in den Eisenmeteoriten Wichita County und Canyon Diablo Richteritphasen neben Roedderit beobachtet haben (Tab. 31), besondere Beachtung. Unter dem Gesichtspunkt der Genese von Mineralen der Roedderit-Merrihueit-Reihe in Chondren bei extrem niedrigem Druck < 1 atm und hohen Temperaturen lassen diese Paragenesen zwei Deutungsmöglichkeiten zu:
Entweder ist (a) die Amphibolphase zusammen mit Roedderit bei der Chondrenbildung des Silikatanteils des Eisenmeteoriten entstandenen (dann muß in diesem Fall der Richterit hydroxylfrei sein, da der Hydroxyrichterit unter diesen PT-Bedingungen nicht stabil ist), oder die Richteritphase ist (b) später bei der Agglomeration des planetoiden Mutterkörpers im Zuge einer aufsteigenden Metamorphose gebildet worden (dann wäre die Koexistenz von Richterit sensu stricto mit Roedderit im Rahmen der Stabilität der Amphibolphase (Charles 1975) z.B. bis 960°C/0.1kb P_{H_2O} und 1030°C/1kb P_{H_2O} denkbar).

Eine H_2O-Bestimmung der Amphibolphasen der beiden Paragenesen liegt nicht vor, nach Olsen et al. (1973) spricht jedoch die chemische Analyse dafür, daß die Richteritphasen vollständig fluoriert sind. Sollte sich diese Annahme durch H_2O-Bestimmung bewahrheiten, dann wäre der erstgenannten Deutungsmöglichkeit (a) der Vorzug zu geben.
Das Auftreten der Niederdruckphase Roedderit auch in Eisenmeteoriten stützt die These von der aus Abkühlungsaltern dieser Gruppe abgeleiteten cogenetischen Beziehungen zwischen Eisenmeteoriten und Chondriten. Nach Berechnungen von Goldstein und Axon (1973) entstammen beide Gruppen ehemaligen Planetoiden mit nur wenigen Hundert Kilometern Durchmesser, wobei die Eisenmeteoriten Bruchstücke des Kerns und die Chondriten Bruchstücke des umlagernden Mantels darstellen.

7.2.2. Deutungsmöglichkeiten für die Genese der terrestrischen Paragenesen mit Mineralen der Roedderit-Merrihueit-Reihe

Von dem bislang als einzigem bekannt gewordenen Vorkommen von Roedderitphasen in einem terrestrischen Gestein existiert nur ein relativ grober Abriß (Glasunow, Afonin, Perfiljewa und Frolowna 1973). Roedderit tritt demzufolge in Form von Mikroeinschlüssen in Olivinen eines Dunits aus dem Opinsk Massiv des Wostotschny Sajan Gebirges, Sibirien, auf. Die Zusammensetzung des Minerals wird mit:

$$(K_{1.5}Na_{0.35}Ca_{0.09}Mg_{0.36})_2(Mg_{4.61}Fe_{1.16})_{5.77}(Si_{11.10}Al_{0.06}Fe_{0.84})_{12}O_{30}$$

züglich der zwei Oktaederpositionen A^{VI} und der drei Tetraederpositionen $T2^{IV}$ ergeben (die mit 0.77 (Mg, Fe)-Atomen überbesetzt sein müssen), handelt es sich hier offensichtlich um eine K-betonte Roedderitphase. Aus der Art ihres Auftretens als Mikroeinschluß in Olivin könnte geschlossen werden, daß es sich hierbei um Relikte einer magmatischen Entwicklung handelt, an deren Beginn eine simultane Kristallisation von Olivin und Roedderit aus einer Mg-reichen

Schmelze stand. Diese Kristallisation unter Gleichgewichtsbedingungen wurde dann aber unterbrochen (möglicherweise dadurch, daß durch Absaigerung von Olivin-Kristallen und deren Anreicherung in einem dunitischen Akkumulat eine Reaktion der kristallinen Phasen mit der Restschmelze nicht mehr möglich wurde).

Aus dem für diese spezielle Paragenese relevanten Modellsystem K_2O-MgO-SiO_2-(H_2O) ist durch Untersuchungen von Seifert und Schreyer (1969, 1971) bekannt, daß eine gleichzeitige Kristallisation von Forsterit und $K_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ bei Gegenwart geringer Alkalimengen sowohl bei Anwesenheit von H_2O als auch in wasserfreiem Milieu möglich ist. Die dafür notwendigen Temperaturen sind vergleichsweise niedrig: Schon bei Atmosphärendruck ist nach Roedder (1951) im H_2O-freien System die Paragenese Forsterit + $K_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ + Schmelze zwischen 1155 - 1053°C stabil. Diese Temperaturwerte dürften sich mit steigendem Druck nur unwesentlich erhöhen, da sich die obere thermische Stabilitätsgrenze der Phase $K_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ bis zu 7 kb nur geringfügig zu höheren Temperaturen hin verschiebt. Ab 7 kb weist $K_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ dann sogar eine Schmelzkurve mit negativer Steigung auf. Bei Gegenwart von H_2O wird die Kristallisation von $K_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ neben Forsterit aus einer Schmelze mit steigendem Druck bei zunehmend niedrigeren Temperaturen möglich: Bei P_{H_2O} = 1 kb ist die Mindesttemperatur schon auf 860°C abgesunken. Eine weitere deutliche Abnahme ist theoretisch bis 6.5 kb anzunehmen (bei diesem Druck wird $K_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ instabil). Allerdings dürfte die simultane Kristallisation $K_2Mg_5Si_{12}O_{30}$/Forsterit schon vorher dadurch unterbunden werden, daß sich das Liquidusfeld der in diesem System auftretenden synthetischen Glimmerphasen (Seifert und Schreyer 1971) zwischen die Schmelzenfelder des Forsterits und der Phase $K_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ schiebt. (Für die Existenz einer wasserhaltigen Phase findet sich bei Glasunow et al. (1973) allerdings kein Anhaltspunkt, so daß theoretisch aufgrund der Stabilitätsbeziehungen der Phase $K_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ (Seifert und Schreyer 1969) der Dunit aus einer trockenen Schmelze noch bei maximal 30 kb auskristallisiert sein könnte).

7.3. Die Beziehungen der synthetischen Phase $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ zum Mineral Tuhualit

Die synthetische Phase $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ ist isostrukturell mit dem Mineral Tuhualit $(Na,K)_2Fe^{3+}{}_2Fe^{2+}{}_2Si_{12}O_{30}\cdot H_2O$, von dem bislang nur ein einziges Vorkommen aus einem Comendit der Insel Mayor, Neuseeland, bekannt geworden ist (Hutton 1956) Tuhualit tritt in diesem peralkalinen sauren Ergußgestein zusammen mit Alkalifeldspat, Quarz, Ägigmatit, Riebeckit und Ägirin auf.
Die Strukturformel $(Na)_2{}^{VI}(Fe^{3+})_2{}^{VI}(Fe^{2+})_2{}^{IV}Si_{12}O_{30}\cdot H_2O$ macht deutlich, daß diese natürliche Phase mit der synthetischen Phase $Na^{X}Na^{IX}Mg^{VI}Mg^{IV}Si_6O_{15}$ durch die beiden Substitutionen:

$$Fe^{2+IV} = Mg^{IV}$$
$$Fe^{3+VI} = Na^{IX} + Mg^{VI}$$

kristallchemisch verbunden ist. Während die erste lediglich einen einfachen isomorphen Ersatz von tetraedrisch koordiniertem Fe^{2+} durch Mg darstellt, führt die zweite als gekoppelte Substitution bei Ersatz von oktaedrisch koordiniertem Fe^{3+} durch Mg zum Eintritt eines zusätzlichen Na-Atoms auf eine in der Tuhualitstruktur unbesetzte Gitterposition. Die Phase $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ weist infolgedessen eine "gestopfte" Tuhualitstruktur auf. Bei dieser Neubesetzung erhöht sich die Koordinationszahl der schon im Tuhualit durch ein Na-Atom belegten Na(2)-Position (vergl. Abb. 8) von KZ: 6 auf KZ: 9.
Aus der Strukturbestimmung des Tuhualits von Merlino (1969) geht nicht hervor, auf welchem Gitterplatz das H_2O-Molekül lokalisiert ist - es erscheint jedoch in hohem Maße wahrscheinlich, daß H_2O die nur im Tuhualit freie Na(1)-Position einnimmt. Sollte sich diese Annahme bewahrheiten, dann dürfte theoretisch eine H_2O-Aufnahme durch die $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$-Struktur nicht in Frage kommen (wofür sich auch keine Anhaltspunkte an Hand der Röntgendaten der hydrothermal synthetisierten Phasen ergeben hat). Beide obengenannten Substitu-

tionen bewirken eine deutliche Veränderung der Gitterparameter (Tabelle 32 I): Die Elementarzelle dehnt sich in Richtung a_o bei der Mg-Phase aus, kontrahiert dagegen in den beiden Richtungen b_o und c_o. V_o wird größer, die Dichte nimmt ab, ebenso die Brechungsindizes.
Die sich theoretisch anbietende Möglichkeit einer Mischkristallbildung in der Reihe $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$-$Na_2Fe^{3+}{}_2Fe^{2+}{}_2Si_{12}O_{30}$ ist bei dem Tuhualit von Mayor Island, Neuseeland, nicht verwirklicht.

Tabelle 32

I. Gitterkonstanten und optische Konstanten der synthetischen Phase $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ (diese Arbeit) und des Tuhualits $(Na,K)_2Fe^{3+}{}_2Fe^{2+}{}_3Si_{12}O_{30}\cdot H_2O$ von Mayor Island, Neuseeland (Hutton 1956)

	$Na_2Mg_2Si_6O_{15}$	Tuhualit
a_o (Å)	14.165	14.310
b_o (Å)	17.590	17.280
c_o (Å)	10.204	10.110
V_o (Å^3)	2542.6	2450.0
D_x (g cm^{-3})	2.628	$D_{beob.}$ 2.89
n_x	1.527	1.608
n_y	1.530	1.612
n_z	1.533	1.621

II. Chemische Analysen des Tuhualits von Mayor Island, Neuseeland (Gew.%)

	I.	II.	III.	IV.
SiO_2	62.93	65.6	67.2	67.0
TiO_2	0.42	0.03	0.04	0.05
ZrO_2	----	0.13	0.03	----
Al_2O_3	0.63	0.60	0.22	0.14
Fe_2O_3	14.09	----	----	----
FeO	9.58	23.8^x	24.0^x	24.0^x

Fortsetzung Tabelle 32 II.

	I.	II.	III.	IV,
MnO	0.81	1.18	0.55	1.67
MgO	0.42	0.02	Spuren	0.08
CaO	Spuren	0.06	0.17	0.14
Na_2O	7.11	3.1	6.3	6.2
K_2O	1.74	4.2	0.8	0.1
P_2O_5	---	---	---	---
F	---	0.1	0.1	---
Cl	---	0.05	0.05	---
H_2O^+	1.61			
H_2O^-	0.38			
Gesamt	99.72	98.7	99.3	99.4

$x_{Fe_{gesamt}}$ als FeO

I. Analyse von Hutton (1956) II. - IV. Analysen von Nicholls und Carmichael (1969).

Das Mineral ist praktisch Mg-frei und steht dem reinen Fe-Endglied sehr nahe.

Hutton (1956) weist auf die merkwürdige Tatsache hin, daß Tuhualit-Vorkommen auf die comenditischen Laven von Mayor Island, Neuseeland, beschränkt sind, obwohl deren Pauschalchemismus nicht von der Zusammensetzung anderer comenditischer Gesteine abweicht. Er führt die Einmaligkeit des Tuhualits auf eine Anreicherung von Fe^{2+}/Fe^{3+} sowie von Na und K in der Restschmelze durch vorherige Kristallisation von hedenbergitischem und diopsidischem Ägirin zurück, der das ohnehin schon geringe Angebot an Ca und Mg verbraucht hat.

Die Tatsache, daß der Tuhualit (a) teilweise als Einsprengling in einer dichten Grundmasse auftritt (und somit als unter Gleichgewichtsbedingungen auskristallisierte Phase betrachtet werden könnte) und (b) offensichtlich aus einer wasser-

haltigen Schmelze entstanden ist (vergl. Analyse Tab. 32 II). verleitet zu einer etwas spekulativen Deutungsmöglichkeit: Über die Stabilitätsbeziehungen des Tuhualits selbst liegen zwar bisher keine Daten vor, seine obere thermische Stabilitätsgrenze dürfte jedoch in analoger Weise wie bei $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ für $P_{H_2O} = P_{gesamt}$ einen negativen Verlauf innerhalb des PT-Feldes annehmen. Bezüglich der Temperatur liegt diese Schmelzkurve vermutlich nicht höher als die der hypothetischen Phase $Na_2Fe_2Si_6O_{15}$ (deren Existenz bislang nicht bewiesen worden ist), da - nach den Verhältnissen des Systems Na_2O-MgO-SiO_2 zu urteilen - steigende Alkalikonzentration den Schmelzpunkt der Na-Mg-Silikate absinken läßt. Aus dem vorläufigen Liquidusdiagramm des Systems Na_2O-FeO-SiO_2 (Schairer, Yoder und Keene 1954) geht hervor, daß der Schmelzpunkt der hypothetischen Phase $Na_2Fe_2Si_6O_{15}$ maximal 850°C/1atm erreichen könnte (das Liquidusfeld dieser Phase müßte in einem mit "mehrere Schmelzenfelder" bezeichneten Bereich mit dieser Maximaltemperatur auftreten). Er liegt damit mindestens 200°C unter dem der Mg-Phase bei Atmosphärendruck und wird wahrscheinlich mit steigendem P_{H_2O} noch weiter absinken.

Unter diesem Aspekt ist nicht auszuschließen, daß für die Kristallisation von Tuhualit aus einer Schmelze nicht nur die in einem comenditischen Magma realisierte Anreicherung von Alkali und Fe^{2+}/Fe^{3+} Voraussetzung ist, sondern darüber hinaus auch (bei Anwesenheit von H_2O als Überschußphase) ein sehr niedriger Druck und relativ niedrige Temperaturen. Bei 800°C/0.1 kb P_{H_2O} kann vermutlich der Tuhualit schon nicht mehr mit einer Schmelze koexistieren, d.h. die comenditische Lava wäre unter diesen Bedingungen noch schmelzflüssig - bei Temperaturen also, die 50°C unter der des rhyolitischen Minimum (Tuttle und Bowen 1958) liegen.

7.4. Die Bedeutung der experimentellen Ergebnisse für petrologische Prozesse

Die außerordentliche Seltenheit von dem System Na_2O-MgO-SiO_2(-H_2O) nahestehenden Mineralphasen in extraterrestrischen und terrestrischen Gesteinen lassen es auf den ersten Blick zweifelhaft erscheinen, ob diesem System große petrologische Bedeutung beizumessen ist. Dieser erste Anschein trügt jedoch, da dem System Na_2O-MgO-SiO_2-H_2O eine wichtige Rolle als Modellsystem für petrologische Prozesse zuerkannt werden muß - diese Prozesse lassen sich nur im Unterschied zu vielen anderen petrologischen Modellsystemen nicht aus dem Mineralbestand eines Gesteins ablesen und somit auf dieses spezielle System beziehen. Der Grund hierfür liegt in der durch die geringe Stabilität der Na-Mg-Silikate bedingten außergewöhnlich "frühen" Schmelzenbildung.
In der Folge wird aufgezeigt, daß das System Erklärungsmöglichkeiten für am Beginn der Erdgeschichte einsetzende Vorgänge sowie für die Genese einer bestimmten Gruppe ultrabasischer Gesteine liefern kann.

7.4.1. Aspekte für die chondritische Protoerde

Die neuesten Erkenntnisse der Meteoritenforschung und der Selenologie lassen kaum mehr ernsthafte Zweifel an der Gültigkeit des chondritischen Weltbildes zu, daß für die Entstehung der (inneren) Planeten unseres Sonnensystems eine der Chondritengenese analoge Entwicklung verantwortlich macht. Neuere Argumente für einen solchen Prozeß finden sich in Arbeiten von Ringwood (1966), Shimazu (1967), Hoyle und Wickramasinghe (1968), Clark et al. (1972), Grossman (1972), Lewis (1972), Anderson (1972 und 1973), Grossman und Larimer (1974). Ausgangspunkt dieser Entwicklung war die Kondensation fester primitiver Materie aus einer ca. 2000°K heißen Gaswolke mit solarer Elementverteilung im Verlauf einer durch Abkühlung bedingten komplexen Reaktionsfolge. Wegen der außerordentlichen petrologischen Bedeutung dieses Vor-

gangs wird nachstehend ein kurzer Abriß der Kondensationsfolge unter Gleichgewichtsbedingungen wiedergegeben, der sich weitgehend auf die ausführliche Diskussion von Grossman und Larimer (1974) stützt.
Unter Gleichgewichtsbedingungen setzt in einem solaren Gas bei einem Druck von 10^{-3} atm nach Grossman (1972) die Kondensationsfolge bei 1925°K mit der Kristallisation von Os ein, gefolgt von W (1885°K), Zr als ZrO_2(1840°K) und Re (1939°K). Diese schwerflüchtigen Spurenelemente sind vor der Kondensation des ersten für die spätere Gesteinbildung wichtigen Elementes Al fast vollständig aus dem gasförmigen in den kristallinen Zustand übergegangen.
Die erste Al-haltige Phase tritt bei 1758°K in Form von Korund auf, der bis zu einer Temperatur von 1625°K als alleinige Al-Phase 97 % des ursprünglich gasförmigen Al aufgenommen hat. Die Kondensation der schwerflüchtigen Spurenelemente wird fortgesetzt durch Hf als HfO_2 (1719°K), Y als Y_2O_3(1719°K), Sc als Sc_2O_3 (1715°K) und Mo als MoO_3 (1684°K), bis mit dem Perowskit bei 1647°K eine Phase auftritt, die die beiden wichtigen Elemente Ca und Ti aufnimmt. Allerdings beschränkt sich die Ca-Aufnahme durch $CaTiO_3$ auf nur 2 % des vorhandenen gasförmigen Ca, während Ti fast vollständig aus dem solaren Gas verschwindet. Durch Mischkristallbildung wird ab 1647°K mit weiter sinkender Temperatur Perowskit zu einem wichtigen Aufnahmereservoir für die Oxide der seltenen Erden, des Ta_2O_5, ThO_2, PuO_2, UO_2 und Nb_2O_5. Bei 1625°K findet eine erste wichtige das Al betreffende Reaktion statt: Korund reagiert mit gasförmigem Ca und Si (und geringen Mengen von Mg) zu Melilith, der in seiner Zusammensetzung fast dem Mg-freien Endglied Gehlenit $Ca_2Al_2SiO_7$ entspricht. Mit weiter sinkender Temperatur entzieht der Melilith dem solaren Gas zu 100 % das Ca (bei 1450°K), gleichzeitig verändert der Gehlenit (bis 1590°K nimmt er die restlichen 3 % Al auf) durch Aufnahme von gasförmigem Mg und Si bei gleichzeitiger Al-Abgabe seine Zusammensetzung in Richtung auf den Akermannit $Ca_2MgSi_2O_7$ hin. Das hierbei freiwerdende Al kri-

stallisiert dabei oberhalb 1513°K als Korund, unterhalb 1513°K durch Reaktion mit gasförmigem Mg als Spinell, da $MgAl_2O_4$ erstmals bei dieser Temperatur kristallisieren kann. Bei 1450°K reagiert der Melilith (80 Mol% $Ca_2MgSi_2O_7$) mit Gas zu Diospid + Spinell.

Diese Reaktion markiert einen wichtigen Punkt in der Kondensationsfolge, da jetzt die petrologisch wichtigen Elemente Al, Ca und Ti schon zu 100 % durch kristalline Phasen aufgenommen worden sind, während eine zweite Gruppe von für die Gesteinsbildung wichtigen Elementen noch fast vollständig in gasförmigem Zustand vorliegt: Si (94 %), Mg (93 %) und Fe (62 %).

Da diese Elemente in der kosmischen Verteilung die Hauptmasse stellen, wird nach dem Abschnitt der Frühkondensation ein neuer Abschnitt der Hauptkondensation eröffnet, in der Mg und Si als Mg-Silikate und Fe als metallisches Eisen kondensieren: Es entstehen praktisch simultan eine Mg-Silikat-Fraktion und eine Metall-Fraktion.

Fe kondensiert zwischen 1417°K - 1250°K vollständig in metallischer Form aus. Besonderer Bedeutung ist dabei der Tatsache zuzumessen, daß 46 % des Fe schon kondensiert sind, bevor die Kristallisation der Mg-Silikate aus dem solaren Gas einsetzt.

Als erstes der Mg-Silikate kondensiert Forsterit bei 1444°K, der bis 1362°K 74 % des gesamten Mg aufgenommen hat (11 % schon in Diopsid + Spinell, 15 % noch im solaren Gas) sowie 41 % des gesamten Si (15 % schon im Diopsid, 44 % noch im solaren Gas). Bei 1362°K erhöht sich der Forsterit-Anteil sprunghaft, da überschüssiger Diopsid + der gesamte Spinell zu Anorthit reagieren - das dabei freiwerdende Mg (8 % des Gesamtanteils) reagiert gleichzeitig mit dem Gas zu Forsterit. Inzwischen ist als letzte Phase der Frühkondensation $CaTiO_3$ bei 1393°K instabil geworden. Das dabei freiwerdende Ca wird vom Diopsid aufgenommen, Ti geht in die Phase Ti_3O_5 über, die ihrerseits dann bei 1125°C zu Rutil reagiert.

In der Kristallisation der Mg-Silikat-Fraktion tritt eine bedeutende Veränderung bei 1349°K ein: Bei dieser Temperatur reagiert der Forsterit mit dem Gas zu Enstatit. In der Folge nimmt bei sinkender Temperatur die Menge des Enstatits solange auf Kosten des Forsterits zu, bis bei ca. 1200°K das noch im Gas zur Verfügung stehende Si vollständig verbraucht ist. Bei dieser Temperatur sind 97 % des gesamten Mg in den beiden (Fe-freien) Mg-Silikaten untergebracht (64 % im $MgSiO_3$, 33 % im Mg_2SiO_4), nur 3 % entfallen auf den Diopsid. Von der gesamten Si-Menge nehmen die Mg-Silikate 85 % auf, 8 % befinden sich im Anorthit, 7 % im Diopsid.
Die Kondensation des Na erfolgt als Albit-Komponente des Plagioklases, der mit Beginn seiner Kristallisation bei 1362°K ein reiner Anorthit ist, dann aber bei sinkender Temperatur allmählich Albit aufnimmt (bei 1200°K 2 Mol %). Der reine Alkali-Feldspat wird bei ca. 1000°K stabil.
Die neben der Mg-Silikat-Fraktion in der Hauptkondensation auftretende Metall-Fraktion ist schon vom Kondensationspunkt des Fe bei 1471°K an kein reines metallisches Eisen mehr, es zeichnet sich durch einen anfänglich sehr hohen Ni- (13.4 Mol%) und Co-Gehalt (0.74 Mol%) aus, der schließlich bis auf 5.2 Mol% beim Ni und 0.26 Mol% beim Co zurückgeht. Metallisches Kobalt selbst wird bei 1274°K stabil.
Ab 750°K setzt merkliche Oxidation des metallischen Fe durch Reaktion mit gasförmigem H_2O ein. Erst von dieser Temperatur an besteht also grundsätzlich die Möglichkeit eines Fe-Einbaus in die Mg-Silikate in Form einer $FeSiO_3$- bzw. Fe_2SiO_4-Komponente. Bei 700°K wird Troilit durch Reaktion zwischen metallischem Fe und gasförmigem H_2S stabil.
Neben den beiden die Hauptmasse der Hauptkondensation stellenden Mg-Silikat- und Fe-Ni-Co-Metall-Fraktionen kondensieren noch die Elemente Cr, K, Rb, Ba, Mn, Cu, Ag, Zn, Ga, Ge, Sn, Sb, Se, Te oberhalb 600°K.
In einem dritten großen Abschnitt kondensieren dann im Rahmen der Spätkondensation die leichtflüchtigen Elemente Cd, Hg, B, In, Tl, Pb, Bi, F, Cl, Br, J, H, C, N und die Edelgase. Magnetit wird bei 405°K stabil, die Mg-Silikate

reagieren ab 350°K mit gasförmigen H_2O zu hydratisierten Phasen.
Die Bildung dieses "Urstaubes" des Sonnensystems in der Reihenfolge: Frühkondensation von schwerflüchtigen Elementen und Verbindungen, Hauptkondensation einer Mg-Silikat-Fraktion und einer Metall-Fraktion und schließlich Spätkondensation der leichtflüchtigen Elemente in Form von z. T. sehr komplexen Verbindungen ist nach den Ergebnissen der Chondritenforschung nur teilweise unter Gleichgewichtsbedingungen abgelaufen, da durch Fraktionsierungsprozesse und partielle Aufschmelzung die Gleichgewichtseinstellung verhindert worden ist.
Ein diese Entwicklung berücksichtigendes Modell stammt von Gannapathy und Anders (1974), die vor der Verdichtung der primitiven Materie zu planetoiden Körpern zwei Fraktionierungs- sowie einen Aufschmelzungsprozeß annehmen: Der erste Fraktionierungsprozeß entzieht vor der Hauptkondensation Frühkondensat, der zweite setzt nach der Hauptkondensation und bei Erreichen des ferromagnetischen Curie-Punktes zwischen 950 - 900°K ein. Er führt zu einer Anreicherung von Metall durch ferromagnetische Anziehung. Im Anschluß an diese beiden Fraktionierungsprozesse findet eine partielle Aufschmelzung des schon kondensierten Materials - vermutlich durch Kollision von Staubteilchen verursacht - statt, die zur Entstehung der Chondren führt: Mg-Silikate, FeNi und FeS werden teilweise aufgeschmolzen, dabei verlieren die Mg-Silikate alle leichtflüchtigen Elemente und Troilit wird wieder in Fe umgewandelt. Ein Teil nicht aufgeschmolzenen Mg-Silikats führt dann die Gleichgewichtskondensation fort und nimmt kurz vor (oder möglicherweise schon während) der gravitativen Verdichtung der primitiven Planetenmaterie in der Spätkondensation die leichtflüchtigen Elemente auf und reagiert u. a. mit gasförmigem H_2O zu wasserhaltigen Mg-Silikaten. Dieses an leichtflüchtigen Elementen angereicherte Staubmaterial bildet die Matrix der kohligen Chondriten. Am Ende dieser komplexen Entwicklung steht primitive Ma-

terie, die sich aus den folgenden 7 Komponenten zusammensetzt:

1. Frühkondensat
2. Hauptkondensat, Metall-Fraktion I, aufgeschmolzen
3. Hauptkondensat, Metall-Fraktion II, ungeschmolzen
4. Hauptkondensat, Sulfid-Fraktion
5. Hauptkondensat, Silikat-Fraktion I, aufgeschmolzen
6. Hauptkondensat, Silikat-Fraktion II, ungeschmolzen
7. Spätkondensat, Silikat-Fraktion III der leichtflüchtigen Elemente

Aus der unterschiedlichen Proportionierung dieser 7 Komponenten resultiert nach dem Modell von Gannapathy und Anders (1974) für jeden der (inneren) Planeten eine andere chemische Pauschalzusammensetzung. Für Protoerde und Protomond ergeben sich folgende Massenfraktionen:

	Erde	Mond
1. Frühkondensat	0.0920	0.3006
2. Metall I	0.2400	0.0610
3. Metall II	0.0710	------
4. Sulfid	0.0500	0.0110
5. Silikat I	0.4180	0.5570
6. Silikat II	0.1140	0.0700
7. Silikat III	0.0150	0.0004

Die sich aus dieser Pauschalzusammensetzung für Erde und Mond ergebende Elementverteilung macht deutlich, daß beide zu 99.5 Gew% aus nur 8 Elementen aufgebaut werden:

	Erde	Mond
O	28.50	41.42
Si	14.34	18.62
Mg	31.21	17.37
Fe	35.87	9.00
Al	1.77	5.83
Ca	1.93	6.37
Ni	2.04	0.51
S	1.84	0.39
	99.50	99.51

Der potentielle Gesteinsanteil der Erde von insgesamt 63.9 % in Form des Frühkondensats (9.2 %) und der Silikat-Fraktionen I + II + III (54.7 %) hat bezüglich der häufigsten Elemente folgende Zusammensetzung (Gew %)

		Silikat-Fraktionen:		
	Frühkondensat	I	II	III
Ca	20.45			
Al	18.72			
Ti	1.08			
Mg	8.43	22.84	22.26	20.61
Si	7.95	25.00	24.38	22.57
O	40.15	44.73	44.20	40.93
Fe		6.72	6.56	6.09
Na			1.24	1.15
H_2O				4.72
C				2.38
	96.78	99.28	98.64	98.45

Die von Gannapathy und Anders (1974) errechnete chemische Zusammensetzung der Silikat-Fraktionen I, II und III gewinnt besondere petrologische Bedeutung, wenn man der Annahme folgt, daß der Verdichtungsprozeß der primitiven Materie zur Protoerde nicht homogen, sondern vielmehr heterogen. verlief. Dieser besondere Verdichtungsmechanismus ist zuerst von Eucken (1944) vermutet worden, der eine chemische und

zeitliche Trennung während der Agglomeration annahm, als deren Resultat die frühe Erde einen Eisenkern und einen Silikatmantel aufbauen konnte. Der Gedankengang wurde von Larimer und Anders (1967) und Anders (1968) unter dem Gesichtspunkt der Kondensationsfolge von Elementen und Verbindungen aus einem Gas solarer Zusammensetzung aufgegriffen. Sie vermuteten einen Erdkern aus frühkondensiertem Hochtemperatur-Material und einen oberen Erdmantel aus spätkondensiertem Tieftemperatur-Material. Turekian und Clark (1969) und Clark et al. (1972) haben Modelle der heterogenen Verdichtung streng nach dieser Kondensationsfolge ausgerichtet und eine von innen nach außen gerichtete Abnahme des Verhältnisses: metallisches Fe / Silikat für die Protoerde angenommen.
Angesichts jüngster Ergebnisse gewinnt der Vorgang einer heterogenen Verdichtung der primitiven Erde immer mehr an Wahrscheinlichkeit: Nach Grossman und Larimer (1974) besteht ein direkter Zusammenhang zwischen der chemischen Zusammensetzung und der Verdichtungstemperatur von Chondriten, da die Gruppen der Enstatit-Chondriten und der gewöhnlichen H-Chondriten bei höheren Temperaturen entstanden sind als die Gruppen der gewöhnlichen L- und LL-Chondriten, die sich ihrerseits wiederum bei höheren Temperaturen verdichtet haben als die kohligen Chondriten. Bezogen auf die Kondensationsfolge deutet dies auf eine relativ frühe Agglomeration von Früh- und Hauptkondensat und eine relativ späte Verdichtung von Spätkondensat hin.
Eine derartige zeitliche Folge wird durch Isotopenalter von Chondriten ebenfalls wahrscheinlich gemacht: Tatsumoto, Knight und Allegre (1972) berichten von Pb^{207}/Pb^{206}-Altern mit einem deutlichen Gang in der Reihe H-, L- und C-Chondriten:

Bronzit-Chondrit (Beardsley, H 5)	$4.574\ 10^9$ Jahre
Hypersthen-Chondrit (Modoc, L6)	$4.530\ 10^9$ Jahre
Kohliger Chondrit (Murray, C2)	$4.511\ 10^9$ Jahre

Das Alter des ältesten Chondriten Beardsley koinzidiert außerordentlich gut mit dem Modellalter des Mondes von 4.560-4.580 10^9 Jahren (Tatsumoto et al. 1972). Weitere Hinweise ergeben sich nach Grossman und Larimer (1974) aus der Tatsache, daß mit steigendem Metamorposegrad der Chondriten flüchtige Gemengteile wie die Edelgase und Kohlenwasserstoffe, sowie die Elemente Wismut, Indium und Thallium in ihrer Häufigkeit drastisch abnehmen. Nach Ansicht beider Autoren ist die unterschiedliche Häufigkeit auf differierende Zeitpunkte der Verdichtung zurückzuführen: Chondritische Materie, die in einem relativ frühen Stadium der Agglomeration eines planetoiden Mutterkörpers von diesem eingefangen wurde, zeichnet sich durch einen höheren Grad der mineralogischen Equilibierung aus, ist aber gleichzeitig der frühen Inkorporation wegen arm an flüchtigen Gemengteilen des Spätkondensats. Dagegen ist chondritische Materie, die erst spät an den planetoiden Körper angelagert wurde, nur schwach metamorph überprägt, aber reich an flüchtigen Gemengteilen.

Ein heterogener Verdichtungsvorgang bei der Entstehung der Protoerde wird in Verbindung mit dem Modell von Gannapathy und Anders (1974) petrologisch außerordentlich bedeutsam, da die Silikat-Fraktion III dieses Modells sich dadurch auszeichnet, daß sie (Tabelle 33):

Tabelle 33

Chemische Zusammensetzung der Silikat-Fraktion III aus dem Modell von Gannapathy und Anders (1974) (Angaben in Gew.%)

Spalte a) Zusammensetzung nach Gannapathy und Anders (1974)
Spalte b) Umrechnung des zur Verfügung stehenden Sauerstoffs auf die Oxide MgO, SiO_2, FeO und Na_2O. Metall. Fe als Rest.
Spalte c) Umrechnung auf das System Na_2O-MgO-FeO-SiO_2
Spalte d) Projektionspunkt im System Na_2O-MgO-SiO_2

Fortsetzung Tabelle 33

a)		b)		c)		d)	
Mg	20.61	MgO	34.17	MgO	38.11	MgO	40.68
Si	22.57	SiO_2	48.28	SiO_2	53.84	SiO_2	57.48
O	40.93						
Fe	6.09	FeO	5.67	FeO	6.32		
Na	1.15	Na_2O	1.55	Na_2O	1.73	Na_2O	1.84
H_2O	4.72	H_2O	4.72				
C	2.38	C	2.38				
		Fe	1.68				
	98.45		98.45		100.00		100.00

1.) Al- und Ca-frei ist (Tab. 33 a),
2.) mit 4.72 Gew.% außerordentlich H_2O-reich ist (Tab. 33 a),
3.) zu 91.35 Gew.% nur aus den fünf Elementen O, Si, Mg, Fe und Na besteht (Tab. 33 a).

Rechnet man den gesamten in dieser Fraktion zur Verfügung stehenden Sauerstoff auf die Oxide SiO_2, MgO, FeO und Na_2O um (wobei ein Rest von elementarem Fe verbleibt), dann entsprechen 89.67 Gew% dem Silikatsystem Na_2O-MgO-FeO-SiO_2. Innerhalb dieses quaternären Systems liegt die Pauschalzusammensetzung mit 6.32 Gew% FeO dicht an dem Randsystem Na_2O-MgO-SiO_2, ihr Projektionspunkt fällt in diesem ternären System dicht an die Zusammensetzung des Enstatits innerhalb des Kompatibilitätsdreiecks Forsterit-Enstatit-$Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ (Abb. 41). Da sich das Spätkondensat der Silikat-Fraktion III bei heterogener Verdichtung als letzte Schicht auf der primitiven Erde ablagert, kann das System Na_2O-MgO-SiO_2-H_2O in erster Näherung als ein Modellsystem für die Entwicklung der obersten Bereiche des frühen Erdmantels angesehen werden. Diese Entwicklung wird fraglos in entscheidendem Maße von den zu diesem Zeitpunkt vorherrschenden Temperaturen beeinflußt. Ringwood (1970) hat die potentielle Gravitationsenergie abzuschätzen versucht, die bei der Agglomeration der Erde in Form thermischer Energie hätte freigesetzt werden können. Demnach nimmt der nicht durch Abstrahlung verloren gegangene Teil der Wärmeenergie

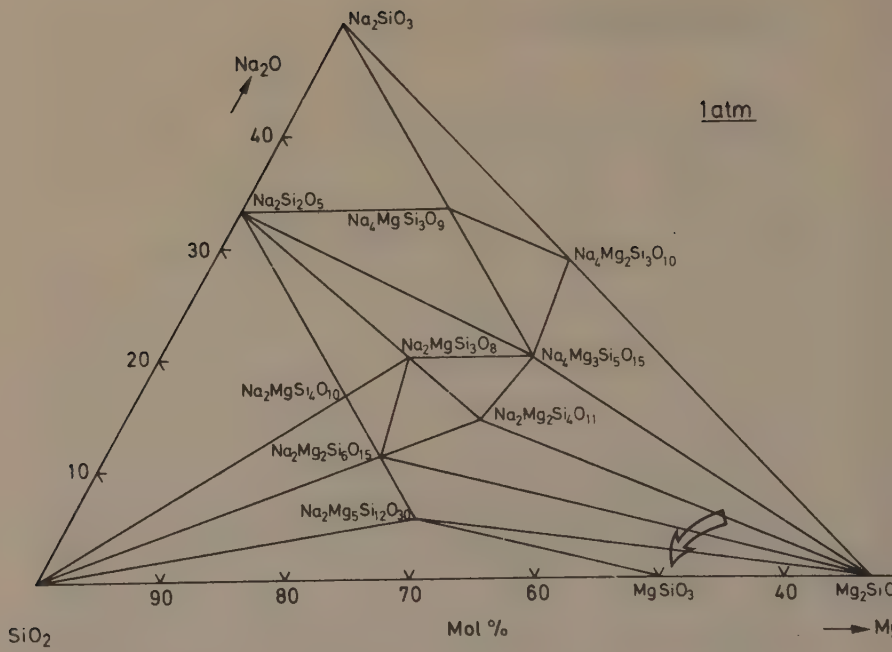

Abb. 41. Der Projektionspunkt (Pfeilspitze) der Modellzusammensetzung der Silikat-Fraktion III nach Gannapathy und Anders (1974) innerhalb des Systems Na_2O-MgO-SiO_2. Dargestellt sind die Subsolidusbeziehungen innerhalb des Si-reichen Teils des ternären Systems bei 1 atm nach Schairer, Yoder und Keene (1954). Die bei diesem Druck nur zwischen 700 - 808°C stabile Phase $Na_6Si_8O_{19}$ (Abb. 1) ist nicht berücksichtigt worden.

mit r^2 der wachsenden Erde zu, d.h. kurz nach der Verdichtung steigt die Temperatur von einem kalten Kern drastisch zur Oberfläche hin an. Die erreichbare Oberflächentemperatur hängt allerdings von der Dauer des Agglomerationsvorganges ab, die einen großen Unsicherheitsfaktor darstellt. Die Schätzungen schwanken hier zwischen 10^5 - 10^8 Jahren.

Bei einer sehr schnellen Verdichtung innerhalb von nur 10^5 Jahren hält Ringwood Oberflächentemperaturen von ca. 2000°C für möglich, bei einer langsamen Verdichtung in der Größenordnung von 10^8 Jahren wären demgegenüber nur noch Temperaturen von ca. 1000°C erreichbar. Die ursprüngliche Temperaturverteilung kalter Kern/heiße Oberfläche wird nach diesem Modell dann im Laufe der Erdgeschichte durch radioaktiven Zerfall von vornehmlich U und Th modifiziert: Durch die hierbei freigesetzte Wärmeenergie verlagert sich das anfangs außen liegende Temperaturmaximum allmählich immer weiter in den Erdmantel hinein, während gleichzeitig im Mantel (und im Kern) die Temperaturen ansteigen.
Unter diesem Aspekt einer "heißen" Oberfläche ergeben sich aus dem System Na_2O-MgO-SiO_2-H_2O für die Modellzusammensetzung der Silikat-Fraktion III (SiO_2 = 47.9 Mol%, MgO = 50.6 Mol%, Na_2O = 1.5 Mol %) mit steigendem H_2O-Partialdruck noch während oder nach der Verdichtung der obersten Bereiche des primitiven Erdmantels Möglichkeiten für eine Schmelzenbildung (Angaben in Mol%):

Bei P_{H_2O} = 1 atm kann bis zu einer Temperatur von 1190°C eine Equilibrierung in die kristalline Paragenese Forsterit (42) + Enstatit (31) + $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ (27) erfolgen (Abb. 42). Bei 1190°C entsteht dann durch die Reaktion:

Forsterit + $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ = Enstatit + Schmelze (10)

erstmals eine Liquidusparagenese Enstatit (63) + Forsterit (25) + Schmelze (12). Bei steigender Temperatur geht der Anteil des Enstatits an dieser Paragenese durch Reaktion mit Schmelze zu Forsterit ständig zurück, während die Menge des Forsterits dadurch zwangsläufig zunimmt. Ab 1530°C existiert dann nur noch die Zweiphasenparagenese Forsterit (33) + Schmelze (67), bei ca. 1640°C liegt dann schließlich eine der Pauschalzusammensetzung entsprechende homogene Schmelze vor.

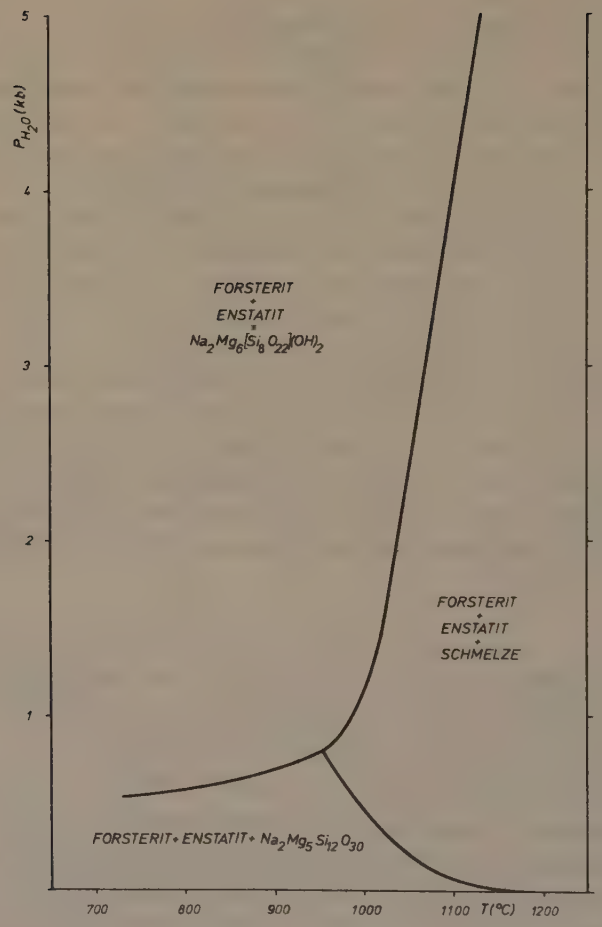

Abb. 42. Die Schmelzkurve der in Abb. 41 bezeichneten Modellzusammensetzung für $P_{H_2O} = P_{gesamt}$ von 1 atm - 5 kb.

Bei P_{H_2O} = 0.1 kb ist die Subsolidusparagenese Forsterit + Enstatit + $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ nur noch bis zu einer Temperatur von 1080°C stabil, die oberhalb 1080°C existierende Liquidusparagenese Enstatit (62) + Forsterit (27) + Schmelze (11) ist in ihrer Zusammensetzung gegenüber den Verhältnissen bei

1 atm nur leicht modifiziert. Enstatit ist durch Reaktion mit Schmelze bei ca. 1510°C völlig verbraucht, es koexistieren unter diesen Bedingungen nur noch Forsterit (35) + Schmelze (65). Bei ca. 1620°C ist die Modellzusammensetzung völlig aufgeschmolzen.

Bei P_{H_2O} = 1 kb ist die Paragenese Forsterit + Enstatit + $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ als Folge der Reaktion:

Forsterit + $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ + H_2O = Magnesiorichterit + Enstatit (11)

durch die Solidusparagenese Enstatit (60) + Forsterit (18) + Magnesiorichterit (22) abgelöst worden. Bei 990°C wird die Amphibolphase instabil:

Magnesiorichterit = Forsterit + Enstatit + Schmelze + H_2O (9).

Es entsteht die Liquidusparagenese Forsterit (22) + Enstatit (67) + Schmelze (11), aus der bei weiter steigender Temperatur Enstatit bei ca. 1470°C verschwindet, es koexistieren Forsterit (36) + Schmelze (64) bei dieser Temperatur. Eine homogene Schmelze wird erst ab ca. 1570°C möglich.

Bei P_{H_2O} = 5 kb ist die Paragenese Enstatit + Forsterit + Magnesiorichterit bis zu weit höheren Temperaturen stabil, da erst bei 1130°C die Liquidusparagenese Enstatit (61) + Forsterit (22) + Schmelze (17) auftritt. Bei ca. 1400°C verschwindet der letzte Enstatit, bei dieser Temperatur liegen Forsterit (34) + Schmelze (66) vor. Die Liquidustemperatur wird schließlich bei ca. 1500°C erreicht.

Die in der Abb. 41 für Wasserdrücke 1 atm - 5 kb dargestellte Schmelzkurve der vereinfachten Silikat-Fraktion III macht deutlich, daß für eine erste Schmelzenbildung eine Mindesttemperatur von 960°C bei einem H_2O-Partialdruck von 0.8 kb erforderlich ist. Die Menge der unter diesen Bedingungen auftretenden Schmelze dürfte nicht wesentlich von dem bei

0.1 kb und 1 kb gebildeten Schmelzenanteil abweichen, also in der Größenordnung von 10 Mol% liegen. Bei höheren Temperaturen erweitert sich der Druckbereich, innerhalb dessen partielle Aufschmelzung unter isothermen Bedingungen möglich wird: Bei 1000°C liegt er zwischen 0.5 - 1.1 kb, bei 1100°C hat er sich auf 0.08 - 4 kb ausgedehnt, bei 1200°C ist schließlich zwischen 1 atm - 5 kb überhaupt nur noch eine Liquidusparagenese Enstatit + Forsterit + Schmelze stabil.

Unmittelbar oberhalb der Solidustemperatur beläuft sich der Anteil der kristallinen Phasen an den Liquidusparagenesen zwischen 1 atm und 5 kb (in etwa gleichbleibend) auf 87 Mol%. Das Verhältnis der kristallinen Phasen untereinander bleibt mit $Enstatit_{72}$ $Forsterit_{28}$ ebenfalls annähernd konstant. Der Forsterit-Anteil erhöht sich auf Kosten der Enstatit-Menge sowohl mit steigender Temperatur als auch mit steigendem Druck, wobei die Druckabhängigkeit weniger stark ausgeprägt ist. In dem diskutierten Druckbereich wäre eine Paragenese Forsterit + Schmelze bei Mindesttemperaturen zwischen 1530 - 1400°C, eine der Pauschalzusammensetzung entsprechende homogene Schmelze dagegen erst zwischen 1640 - 1500°C mit steigendem Druck möglich.
Unter Berücksichtigung der Ringwoodschen Temperaturdaten ist demnach eine Aufschmelzung der sich zuletzt an die Protoerde anlagernden primitiven Erdmantelmaterie auch noch bei einem "langsamen" Verdichtungsvorgang mit Temperaturen um 1000°C sehr wahrscheinlich. Als kristalline Reaktionsprodukte würden bei diesen "niedrigen" Temperaturen Enstatit und Forsterit entstehen, wobei aufgrund der experimentellen Erfahrungen durchaus mit der Möglichkeit gerechnet werden kann, daß diese Phasen wegen ihres hohen spezifischen Gewichtes aus der koexistierenden Schmelze abgesaigert sind und Kristallakkumulate gebildet haben.
Es ist daher nicht auszuschließen, daß am Beginn der Erdgeschichte ein aus ultrabasischen Gesteinen aufgebauter oberer Erdmantel stand, der von einer wasserhaltigen "Urkruste" überlagert wurde, die Na- und Si-reich war (und in der sich darüber hinaus auch noch alle weiteren flüchtigen Gemengteile des Spätkondensats konzentriert hatten).

7.4.2. Aspekte für die Genese und Platznahme ultrabasischer Magmen

Eines der noch heute ungelösten petrologischen Probleme betrifft eine Gruppe peridotitischer Gesteine, die nach dem geologischen Geländebefund eindeutig magmatischen Ursprungs sind (da sie in Form diskordanter Gänge, z. T. auch als Lagergänge oder lopolithische Körper in älterem Nebengestein auftreten), deren chemische Zusammensetzung aber Intrusionstemperaturen in der Größenordnung 1500 - 1600°C voraussetzt. Die Problematik dieser fast nur aus Mg-reichem Olivin und Mg-reichem Pyroxen bestehenden Gesteine ergibt sich daraus, daß einerseits die Platznahme derart hochtemperierter Magmen nicht ohne beträchtliche Auswirkungen auf das umgebende Nebengestein bleiben kann, andererseits aber alle bisher beobachteten kontaktmetamorphen Erscheinungen eher für relativ niedrige Temperaturen sprechen. Dieser Widerspruch wurde erstmals von Hess (1938) aufgezeigt, der Geländebeobachtungen an dunitischen und peridotitischen Intrusionen auf Kuba und Neufundland die Daten über die petrogenetischen Systeme $MgO-SiO_2$ (Bowen und Andersen 1914) und $MgO-FeO-SiO_2$ (Bowen und Schairer 1935) gegenüberstellte. Später berichtete Sosman (1938) von einem Kohle-Einschluß in einem Kohleflöze des Pensylvanian durchlagenden Peridotitgang, der aufgrund seines Verkokungsgrades auf 410 - 450°C erhitzt worden sein sollte. Sosman schätzte die Temperatur des umgebenden peridotitischen Magmas auf ca. 500°C. Eine ähnliche Größenordnung ergibt sich nach Ghosh (1967) mit 550 - 600°C an einem Kontakt zwischen peridotitischen Gesteinen und Kohleflözen des Gondwana Bezirkes, Indien. Hier sind diskordante Gänge und Lagergänge klar als Ergebnis einer einzigen ultrabasischen Intrusion zu erkennen.
Neuerdings haben sich eine ganze Reihe überzeugender Beweise für die Existenz extrusiver peridotitischer Schmelzen im Archaikum Nordamerikas, Südafrikas und Australiens ergeben. So berichten Viljoen und Viljoen (1969) von einer 6000 m mächtigen Abfolge peridotitischer und basaltischer Laven mit Pillow-Bildung auf einem ca.10000 km^2 großen Areal

innerhalb des 3.5 Mia Jahre alten Barberton Mountain Land, Südafrika. Nesbitt (1971) verweist auf peridotitische Laven aus dem mindestens 2.7 Mia Jahre alten Yilgarn Block, Westaustralien. Pyke, Naldrett und Eckstrand (1973) beschreiben in einer detaillierten Geländeaufnahme submarine peridotitische Lavaströme aus dem 2.5 Mia Jahre alten Abitibi Orogengürtel der Provinz Ontario, Kanada. Auf ca. 135 m Länge treten hier einzelne peridotitische Ergüsse mit Mächtigkeiten zwischen 0.5 - 15 m auf. Da die Gesteine unverwittert und nur ganz geringfügig metamorph überprägt sind, lassen sich die für ultrabasische Laven typischen Gefügemerkmal in einzigartiger Weise erkennen: Die Oberfläche der einzelnen Stromeinheiten besteht aus extrem feinkörnigem, brekziertem Peridotit, der von dem sogenannten Spinifex-Peridotit, einem bislang aus magmatischen Gesteinen nicht bekannten Gefügetyp, unterlagert wird. Das Spinifex-Gefüge besteht aus buchseitenförmig aufgebauten Bündeln von plattenförmigen Olivin-Kristallen, die im Extremfall bis zu 1 m Länge erreichen können. Weiterer Bestandteil ist ein skelettförmiger Pyroxen. Den Abschluß an der Basis der Lavaströme bildet ein grobkörniger Peridotit. Bei allen Autoren besteht Einigkeit darüber, daß die brekkzierten Oberflächen sowie das Spinifex-Gefüge als Ergebnis einer schnellen Abkühlung einer peridotitischen Schmelze zu deuten sind, während die grobkörnigen Lagen an der Basis mehr oder weniger als Akkumulate einer vor der Abschreckung einsetzenden Kristallisation von Olivin + Pyroxen aufzufassen sind.

Auch bei diesen ultrabasischen Vulkaniten bleibt der Widerspruch zwischen den Extrusionstemperaturen und den zu erwartenden Kontaktphänomenen bestehen: Green, Nicholls, Viljoen und Viljoen (1975) haben die Liquidustemperaturen von peridotitischen (hier komatiitisch genannten) Laven aus dem Barberton Mountain Land, Südafrika, experimentell bestimmt und dabei auch im Experiment das Spinifex-Gefüge reproduzieren können. Demnach liegt eine wasserfreie homogene Schmelze bei 1630°C/1 atm und 1690°C/10kb vor. Der Einfluß einer koexistierenden H_2O-Gasphase auf die Liquidus-

temperaturen ist relativ gering. Unter Hydrothermalbedingungen wird die Liquidustemperatur bei P_{H_2O} = 10 kb zwar um 230°C gesenkt, die Schmelze kann jedoch schon bei P_{H_2O} = 7 kb nicht mehr als 5 % H_2O aufnehmen. Infolgedessen müßte theoretisch eine bei 10 kb entstandene Schmelze bei Druckentlastung unter isothermen Bedingungen eine H_2O-Gasphase bei gleichzeitiger Kristallisation von Olivin freisetzen, die bei Aufstieg und Extrusion der peridotitischen Laven hochexplosive Wirkungen nach sich ziehen sollte. Der Geländebefund spricht aber in allen Fällen für ein relativ ruhiges Ausfließen der ultrabasischen Schmelzen. Nach Green et al. (1975) kommen als Maximalgehalt bei einer Extrusion in 10 km Wassertiefe 0.5 % H_2O in Betracht, bei diesem H_2O-Gehalt wäre aber die Liquidustemperatur nur gerade auf 1620°C abgesunken. Die für solche Temperaturen zu fordernden Kontaktwirkungen innerhalb des Nebengesteins sind aber ganz offensichtlich nach Green et al. (1975) nicht zu beobachten.

Eine Lösungsmöglichkeit für die sich widersprechenden geologischen und experimentellen Fakten wurde erstmals von Seifert und Schreyer (1966, 1967) durch experimentelle Untersuchung des Systems K_2O-MgO-SiO_2-H_2O aufgezeigt. In diesem petrogenetischen Modellsystem sind ultrabasische Schmelzen bei Gegenwart geringer Alkalimengen noch bei sehr niedrigen Temperaturen in Form von hauptsächlich aus Forsterit bestehenden Kristallbreien möglich. Bei P_{H_2O} = 1 kb koexistiert Forsterit noch bei 700°C mit einer Mg-reichen Schmelze (50 Mol% MgO, 25 Mol% K_2O) und einem H_2O-reichen Gas. Homogene, mit einer H_2O-Gasphase koexistierende Mg-reiche Schmelzen (60 Mol% MgO, 15 Mol% K_2O) entstehen bei 1 kb schon bei 900°C. Aus diesen Schmelzen würde als erste kristalline Phase Forsterit (gefolgt von Enstatit) auskristallisieren.
Über entsprechende Mg-reiche Zusammensetzungen innerhalb des Systems Na_2O-MgO-SiO_2-H_2O lassen sich zwar aufgrund fehlender Daten keine gesicherten Aussagen machen, es ergeben sich jedoch schon aufgrund der Phasenbeziehungen innerhalb des Si-reichen Teils des Systems ganz analoge Aspekte für die Genese ultrabasischer Schmelzen.
Auch innerhalb des Systems Na_2O-MgO-SiO_2-H_2O führen geringe Alkalikonzentrationen bei Gegenwart von H_2O als Überschuß-

phase zur Bildung Mg-reicher Schmelzen bei relativ niedrigen Temperaturen. Ein aus 90 Mol% Forsterit + 10 Mol% Enstatit bestehendes Muttergestein schmilzt bei P_{H_2O} = 5 kb und 800°C schon bei einer Na_2O-Konzentration von nur 0.75 Mol% (der Pauschalzusammensetzung) partiell auf: Neben 95 Mol% Forsterit entstehen 5 Mol% Schmelze mit der molaren Zusammensetzung: SiO_2 = 55 %, MgO = 24 %, Na_2O = 21 % (Abb. 43). Bei Abkühlung unter isobaren Bedingungen verringert sich der Schmelzenanteil etwas, da ab 790°C Forsterit + Amphibol + Schmelze koexistieren. Die letzte Restschmelze ist erst bei 580°C verbraucht, bei dieser Temperatur liegt die Solidusparagenese 94 Mol% Forsterit + 6 Mol% Hydromagnesiorichterit vor.

Das gleiche Muttergestein $Forsterit_{90}$ + $Enstatit_{10}$ ergibt bei P_{H_2O} = 1 kb und 800°C eine Liquidusparagenese mit dem gegenüber 5 kb fast unveränderten Anteil von 94 Mol% Forsterit + 6 Mol% Schmelze der molaren Zusammensetzung SiO_2 = 57 %, MgO = 20 %, Na_2O = 23 %. Unter isobaren Bedingungen tritt mit sinkender Temperatur die Paragenese Forsterit + Amphibol + Schmelze von 770 - 710°C auf. Bei dieser Temperatur reagie-

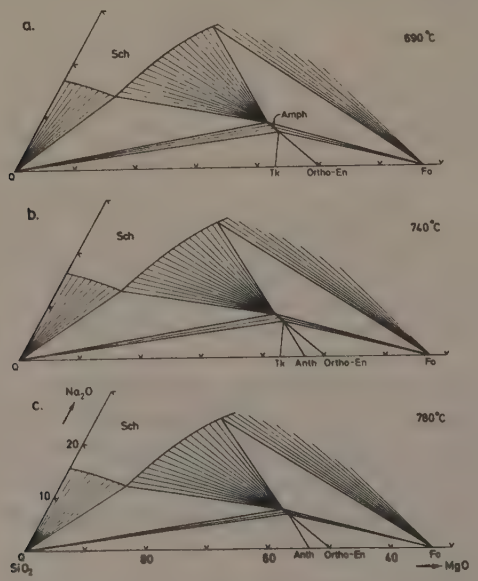

Abb. 43. Die partielle Aufschmelzung von hypothetischen Forsterit-Enstatit-Muttergesteinen bei P_{H_2O} = 5 kb (Angaben in Mol%). Bei einem H_2O-Partialdruck von 5 kb können aus

Fortsetzung Text Abb. 43

Forsterit und Enstatit bestehende Gesteine bei geringen Na_2O-Konzentrationen und niedrigen Temperaturen partiell aufgeschmolzen werden. Die für eine Schmelzenbildung erforderliche Na_2O-Konzentration in der Pauschalzusammensetzung variiert je nach Verhältnis der ursprünglich vorhandenen Phasen Forsterit und Enstatit zwischen 0 - 6 Mol% bei 780°C (c.) und 0 - 7 Mol% bei 690°C (a.).
Amph = Phasen der Amphibol-Mischkristallreihe, Q = Quarz
Tk = Talk, Anth = Anthophyllit, Ortho-En = Orthoenstatit
Fo = Forsterit, Sch = Schmelze.

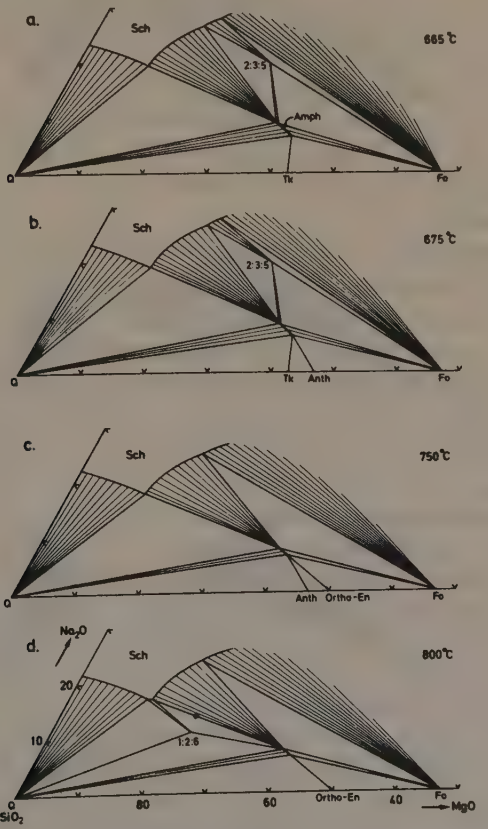

Abb. 44. Die partielle Aufschmelzung von hypothetischen Forsterit-Enstatit-Muttergesteinen bei P_{H_2O} = 1 kb (Angaben in Mol %).
Bei einem H_2O-Partialdruck von 1 kb ergeben sich durch die

Fortsetzung Text Tab. 44

Stabilität der Phase $Na_4Mg_3Si_5O_{15}$ gewisse Einschränkungen für die Möglichkeiten einer partiellen Aufschmelzung von aus Forsterit und Enstatit bestehenden Muttergesteinen bei geringen Na_2O-Konzentrationen und niedrigen Temperaturen. Bis 720°C sind die Paragenesen Forsterit + Amphibol-Mischkristall + Schmelze bzw. Forsterit + Schmelze bei entsprechender Na_2O-Konzentration in der Pauschalzusammensetzung möglich (d. + c.). Ab 720°C wird die Konode Forsterit-$Na_4Mg_3Si_5O_{15}$ stabil, ab 710°C dann als weitere Konode $Na_4Mg_3Si_5O_{15}$-Amphibol-Mischkristall, so daß bei noch niedrigeren Temperaturen Schmelze nur noch auf Na-reicheren Pauschalzusammensetzungen außerhalb des Kompatibilitätsdreiecks Forsterit-$Na_4Mg_3Si_5O_{15}$-Amphibol Mischkristall auftreten kann (b. + a.).

Amph = Phasen der Amphibol-Mischkristallreihe, 2:3:5 = $Na_4Mg_3Si_5O_{15}$, 1:2:6 = $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$, Q = Quarz, Tk = Talk Anth = Anthophyllit, Ortho-En = Orthoenstatit, Fo = Forsterit, Sch = Schmelze.

ren dann Forsterit + Schmelze zu Amphibol-Mischkristall + $Na_4Mg_3Si_5O_{15}$, so daß die Solidusparagenese Forsterit + Amphibol-Mischkristall + $Na_4Mg_3Si_5O_{15}$ stabil wird (Abb. 44). Bei P_{H_2O} = 0.1 kb und 800°C ist das Muttergestein $Forsterit_{90}$ + $Enstatit_{10}$ nicht mehr partiell aufgeschmolzen. Bis zu 800°C koexistieren zwar noch 95 Mol% Forsterit und 2 Mol% $Na_2Mg_2Si_4O_{11}$ mit 3 Mol% Schmelze der molaren Zusammensetzung SiO_2 = 57 %, MgO = 20 %, Na_2O = 23 %, Forsterit + Schmelze reagieren jedoch bei dieser Temperatur zu $Na_4Mg_3Si_5O_{15}$ + $Na_2Mg_2Si_4O_{11}$, so daß die Liquidusparagenese durch die Solidusparagenese Forsterit + $Na_2Mg_2Si_4O_{11}$ + $Na_4Mg_3Si_5O_{15}$ abgelöst wird (Abb. 45).
Um einen analogen partiellen Aufschmelzungseffekt bei 800°C in einem Muttergestein $Enstatit_{90}$ $Forsterit_{10}$ zu erzielen, sind bei H_2O-Partialdrücken zwischen 1 - 5 kb mindestens 5.5 Mol% Na_2O in der Pauschalzusammensetzung erforderlich, da erst bei dieser Konzentration die Liquidusparagenesen Amphibol-Mischkristall + Forsterit + Schmelze möglich werden. Bei P_{H_2O} = 0.1 kb und 800°C ist auch in diesem Falle keine Schmelze mehr stabil, es koexistieren Forsterit + $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ + $Na_4Mg_3Si_5O_{15}$. Insofern ist für Mg-reiche Ausgangsgesteine eine partielle Aufschmelzung durch eine H_2O-

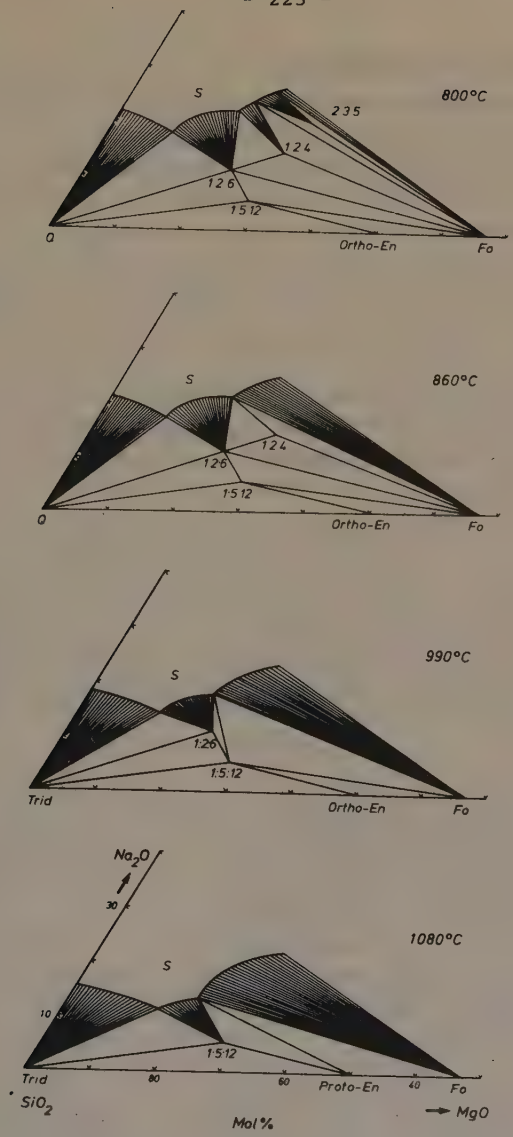

Abb. 45. Die partielle Aufschmelzung von hypothetischen Forsterit-Enstatit-Muttergesteinen bei P_{H_2O} = 0.1 kb (Angaben in Mol%).

Bei einem H_2O-Partialdruck von 0.1 kb machen geringste Na_2O-Konzentrationen in der Pauschalzusammensetzung die partielle Aufschmelzung eines aus Forsterit und Enstatit bestehenden

Fortsetzung Text Abb. 45

Gesteins schon bei 1080°C durch die Reaktion:
Forsterit + $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ = Enstatit + Schmelze
möglich. Steigende Na_2O-Konzentration in der Pauschalzusammensetzung erleichtert eine Schmelzenbildung wesentlich, da die Solidustemperaturen als Folge der Reaktionen:
990°C: Forsterit + $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ = $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ + Schmelze,
860°C: $Na_2Mg_2Si_4O_{11}$ = Forsterit + $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ + Schmelze,
800°C: $Na_2Mg_2Si_4O_{11}$ + $Na_4Mg_3Si_5O_{15}$ = Forsterit + Schmelze,
drastisch absinken.
2:3:5 = $Na_4Mg_3Si_5O_{15}$, 1:2:4 = $Na_2Mg_2Si_4O_{11}$, 1:2:6 = $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$, 1:5:12 = $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$, Q = Quarz, Trid = Tridymit, Ortho-En = Orthoenstatit, Fo = Forsterit, S = Schmelze.

Gasphase mit sehr geringer Alkalikonzentration eher möglich als für Mg-ärmere Muttergesteine. Diese Tatsache ist bedingt durch die Koexistenz von Forsterit mit den relativ Si-reichen wasserfreien Na-Mg-Silikaten sowie den Amphibolphasen. Für die daraus resultierenden kristallinen Zwei- und Dreiphasenparagenesen gelten folgende Schmelzpunkte bei $P_{H_2O} = P_{gesamt}$:

Forsterit + Enstatit + $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$	1080°C/0.1kb
Forsterit + $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ + $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$	990°C/0.1kb
Forsterit + $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ + $Na_2Mg_2Si_4O_{11}$	860°C/0.1kb
Forsterit + $Na_2Mg_2Si_4O_{11}$ + $Na_4Mg_3Si_5O_{15}$	800°C/0.1kb
Forsterit + Enstatit + Magnesiorichterit	990°C/1kb
Forsterit + Amphibol-Mischkristall	990-700°C/1kb
Forsterit + Amphibol-Mischkristall + $Na_4Mg_3Si_5O_{15}$	700°C/1kb
Forsterit + Enstatit + Magnesiorichterit	1130°C/5kb
Forsterit + Amphibol-Mischkristall	1130-580°C/5kb
Forsterit + Hydromagnesiorichterit	580°C/5kb

Für sich aus Forsterit und Enstatit in unterschiedlichen Mengenverhältnissen zusammensetzende Gesteine besteht der ungünstigste Fall einer partiellen Aufschmelzung bei einem

H_2O-Partialdruck von 5 kb in einer so geringen Na-Zufuhr, daß die daraus resultierende Pauschalzusammensetzung in der Projektion auf die H_2O-freie Basis des Systems Na_2O-MgO-SiO_2-H_2O in das Kompatibilitätsdreieck Forsterit-Enstatit $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ fällt. Damit eine solche (sehr Si-reiche) Schmelze zusammen mit dem koexistierenden Forsterit in Form eines Kristallbreies bei allmählicher H_2O-Abgabe bei Druckentlastung unter isothermen Bedingungen schließlich als trockener Schmelzbrei bei Atmosphärendruck auf der Erdoberfläche extrudieren kann, muß das Muttergestein eine Mindesttemperatur von 1200°C aufweisen. Schmelzbreie, die diese Bedingung erfüllen, würden bei 1 atm erst bei 1190°C völlig zu der Paragenese Forsterit + Enstatit + $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ auskristallisiert sein. Sie wären wegen des höheren Anteils an Schmelze um so mobiler, je mehr Enstatit in dem Muttergestein ursprünglich vorhanden war.
Unter submarinen Bedingungen wäre eine Extrusion theoretisch sogar wesentlich vereinfachter, da hier mit der Aufrechterhaltung eines geringen H_2O-Partialdruckes innerhalb der Schmelze gerechnet werden kann. Im Idealfall P_{H_2O} = 0.1 kb = 1000 Meter Wassertiefe müßte der oben zitierte Schmelzbrei sogar erst bei 1080°C erstarren.
Höhere Alkaligehalte würden die partielle Aufschmelzung von Forsterit-Enstatit-Gesteinen wesentlich erleichtern, da die Pauschalzusammensetzungen dann sukzessive in Kompatibilitätsdreiecke mit immer niedrigeren Schmelzpunkten fallen würden. So wäre - von einem Partialdruck des Wassers von wiederum 5 kb ausgehend - für innerhalb des Kompatibilitätsdreiecks Forsterit-$Na_2Mg_2Si_4O_{11}$-$Na_4Mg_3Si_5O_{15}$ liegende Zusammensetzungen nur noch eine Temperatur von 900°C notwendig, damit der entstehende Kristallbrei unter isothermen Bedingungen und völligem H_2O-Verlust bei Atmospährendruck extrudieren könnte, da er unter Oberflächenbedingungen erst bei 870°C zu der Paragenese Forsterit + $Na_2Mg_2Si_4O_{11}$ + $Na_4Mg_3Si_5O_{15}$ kristallisieren würde.
Diese Modellverhältnisse zeigen die außerordentliche Bedeutung, die geringen Alkalikonzentrationen sowohl unter Hydrothermalbedingungen als auch bei sehr niedrigem Druck bei Abwesenheit von H_2O beizumessen ist. Die Anwendungsmöglichkeit dieser Ergebnisse auf natürliche Gesteine scheint

allerdings in Widerspruch zu der Tatsache zu stehen, daß natürliche ultrabasische Gesteine nur sehr geringe Alkaligehalte aufweisen. Hamilton und Mountjoy (1965) haben in einer systematischen Bearbeitung nordamerikanischer Ultrabasite nachgewiesen, daß die chemischen Variationsbreiten für Na_2O in den Größenordnungen von 0.001 - 0.19 Gew% und für K_2O von 0.001 - 0.031 Gew% liegen. Die Analysen der archaischen peridotitischen Laven des Ontario Bezirkes, Kanada ,(Pyke, Naldrett und Eckstrand 1973) machen jedoch deutlich, daß diese Werte nicht allgemein gültig sind, da in diesen Gesteinen Alkalikonzentrationen in der Größenordnung von 0.28 Gew% für Na_2O und 0.07 Gew% für K_2O zu verzeichnen sind (Tab. 34). Weitaus höhere Werte werden von Glasunow et al. (1973) aus den roedderitführenden Duniten des Opinsk Massives, Sibirien, berichtet: Innerhalb von Olivin- und Enstatit-Kristallen kann hier die Menge der Alkalien lokal bis auf 0.34 Gew% für Na_2O und sogar auf 1.15 Gew% für K_2O ansteigen (Tab. 34). Bemerkenswerterweise erwähnen Glasunow et al. (1973), daß Alkalien in diesen Gesteinen nicht nur in Form der Roedderitphasen, sondern auch adsorptiv (und deshalb leicht auslaugbar) an Korngrenzen und Mikrofissuren gebunden sind.

Besonders die Beobachtungen der zuletzt genannten Autoren müssen als direkter Beweis dafür gewertet werden, daß Alkalien eine größere Rolle als bisher angenommen bei der Genese und Platznahme ultrabasischer Gesteine spielen. Darüber hinaus lassen Beobachtungen an Ultrabasitkontakten darauf schließen, daß der heute innerhalb der Gesteine vorliegende Alkaligehalt nicht notwendigerweise die ursprüngliche (Na_2O + K_2O)-Konzentration innerhalb der ultrabasischen Schmelzen oder Kristallbreie widerspiegeln muß: Es besteht heute aufgrund vielfältiger Hinweise auf Na-Metasomatosen des Nebengesteins im Zuge ultrabasischer Intrusionen hohe Wahrscheinlichkeit dafür, daß Alkalien bei der Platznahme dieser Gesteine in das Nebengestein eingedrungen und dort Erscheinungen wie beispielsweise die sogenannte Fenitisierung hervorgerufen haben. Allerdings ist erst ein Beispiel dafür bekannt geworden, daß solche Effekte auch durch reine Forsterit-Gesteine hervorgerufen werden können: Dieser Fall wird von Reed (1959a) von der Typlokalität des Dunits aus den Dun Mountains, Neuseeland, berichtet: Hier sind von während des

Tabelle 34

Chemische Analysen einiger magmatogener ultrabasischer Gesteine

	1)	2)	3)	4)	5)	6)	7)	8)	9)	10)
SiO_2	39.30	41.00	40.80	44.20	46.10	44.80	39.28	52.67	52.88	39.53
Al_2O_3	5.91	5.54	10.00	2.16	3.80	0.06	1.06	0.76	1.06	0.93
Fe_2O_3	3.68	3.46	2.94	1.00	1.00	---	---	---	---	0.65
FeO	3.31	6.16	6.49	8.90	1.10	1.98	4.30	4.27	2.15	7.62
MgO	33.90	32.00	23.30	38.50	29.80	50.88	51.26	41.80	36.40	48.83
CaO	2.58	4.21	6.86	3.77	6.64	0.77	0.56	0.23	1.68	Spuren
Na_2O	0.20	0.28	0.23	0.05	0.13	0.34	0.06	0.31	0.05	Spuren
K_2O	0.12	0.07	0.07	0.00	0.04	1.15	0.07	0.56	0.07	0.00
TiO_2	0.17	0.21	0.25	0.45	0.32	---	---	---	---	0.01
MnO	0.10	0.13	0.16	n.best.	n.best.	---	---	---	---	0.12
H_2O^+	9.23	5.47	5.91	---	---	---	---	---	---	0.89
H_2O^-	1.06	0.73	0.86	---	---	---	---	---	---	0.16
CO_2	0.31	0.42	0.28	---	---	---	---	---	---	0.06
P_2O_5	0.03	0.01	0.02	n.best.	n.best.	---	---	---	---	0.00
Cr_2O_3	0.29	0.38	0.45	n.best.	n.best.	---	---	---	---	1.01
Gesamt	100.19	100.07	98.62			99.98	99.80	100.60	99.34	99.81

Fortsetzung Tabelle 34

1) Basis eines Peridotit-Lava-Stromes, Munroe Township, Ontario, Kanada: feinkörniger Peridotit
2) Basis eines Peridotit-Lava-Stromes, Munroe Township, Ontario, Kanada: grobkörniger Peridotit
3) Obere Partie eines Peridotit-Lava-Stromes, Munroe Township, Ontario, Kanada: Peridotit mit Spnifex Gefüge
4) Basis eines Peridotit-Lava-Stromes, Barberton Mountain Land, Südafrika*)
5) Obere Partie eines Peridotit-Lava-Stromes, Barberton Mountain, Land, Südafrika*)
6) Analyse eines Punktes innerhalb eines Olivins aus einem Dunit des Opinsk-Massives, Sibirien
7) Analyse eines Olivin-Kristalls aus einem Dunit des Opinsk-Massives, Sibirien.
8) Analysen eines Punktes innerhalb eines Enstatit-Kristalls aus einem Dunit des Opinsk-Massives, Sibirien
9) Analyse eines Enstatit-Kristalls aus einem Dunit des Opinsk
10) Dunit von der Typlokalität Dun Mountains, Neuseeland

Analysen 1 - 5 aus Pyke, Naldrett und Eckstrand (1973).

Mit *) bezeichnete Analysenergebnisse stellen Umrechnungen dieser Autoren zwecks Eliminierung des Glühverlusts dar.

Analysen 6 - 9 aus Glasunow, Alfonin, Perfiljewa und Frolowa (1973).

Analyse 10 aus Reed (1959b).

jüngsten Paläozoikum in permische Sedimente intrudierenden Dunitmassen pelitische Sedimente von dem Schmelzbrei eingeschlossen und kontaktmetamorph verändert worden. Die petrographische Phasenanalyse dieser jetzt gefritteten Pelite zeigt, daß in der rekristallisierten Grundmasse Albit und ein nicht näher identifizierter Alkaliamphibol als Folge der Kontaktmetamorphose entstanden sind. Der Na_2O-Gehalt der Einschlüsse liegt mit 9 Gew% weit über dem Durchschnittswert von 3.5 Gew% der nicht kontaktmetamorph überprägten Pelite des Nebengesteins, so daß nach Reed (1959a) nur die Deutungsmöglichkeit zulässig erscheint, daß hier Na-haltige Gasphasen von der ultrabasischen Schmelze aus in die Sedimente eingewandert sind. In krassem Gegensatz zu diesem Befund einer Anreicherung von Alkali in den Einschlüssen steht die chemische Zusammensetzung des Dunits (Reed 1959b), die für Na_2O nur Spuren ausweist (Tabelle 34).

Unter diesem sich hier an diesem Beispiel abzeichnenden Aspekt einer völligen Verarmung an Alkali während oder kurz nach der Kristallisation einer ultrabasischen Schmelze erscheint es nicht ausgeschlossen, daß der heute feststellbare Alkaligehalt der archaischen ultrabasischen Vulkanite nicht mehr die ursprüngliche Alkalikonzentration in den entsprechenden Laven widerspiegelt. In diesem Falle wäre dann entsprechend der Vulkanitnatur dieser Gesteine eine Abwanderung von Alkali in umgebendes Meerwasser bei submariner Extrusion oder atmosphärische Verdampfung bei subaerischem Ausfließen der Schmelzen zu postulieren. Bei einer solchen (hypothetischen) sehr viel höheren Na_2O-Konzentration in diesen Schmelzen ist vermutlich mit wesentlich niedrigeren Liquidustemperaturen zu rechnen, als sie von Green et al. (1975) angegeben werden.
Über das wegen des Ca- und Al-Gehaltes dieser Gesteine (Tab. 34) für diese Fragestellung relevante quinäre System Na_2O-CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2 liegen für 1 atm keine Daten vor, doch läßt sich aus den quaternären Systemen Na_2O-CaO-MgO-SiO_2 (Shadid und Glasser 1972) und CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2 (Osborn, De Vries, Gee und Kraner 1954) wenigstens die Größenordnung der Temperaturen abschätzen, bis zu denen die Phasen Forsterit und Diopsid in trockenen Schmelzen bei Atmosphärendruck nebeneinander auskristallisieren können. Nach Osborn et al.

(1954) erniedrigen sich die Liquidustemperaturen innerhalb des Systems $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ entlang der Grenze zwischen den Liquidusfeldern des Forsterits und des Diopsids von 0 auf 10 Gew% Al_2O_3 deutlich, ohne daß sich die Konfiguration der Schmelzenfelder im Mg-reichen Teil des Systems signifikant verändern. Forsterit und Diopsid können über einen weiten Bereich Mg-reicher Pauschalzusammensetzungen als primäre Phasen auskristallisieren. Bei dem hier zur Diskussion stehenden Maximalwert von 10 Gew% Al_2O_3 (Tab. 34) ist eine Paragenese Forsterit + Diopsid + Schmelze bis zu einer Temperatur von 1350°C/1 atm möglich. Bei Gegenwart von Alkali läßt sich ein weiteres Absinken der Liquidustemperaturen voraussagen: Shadid und Glasser (1972) haben zwar nur den glastechnisch interessanten, Si-reichen Teil des Systems $Na_2O-CaO-MgO-SiO_2$ bei 1 atm bis maximal 10 Gew% MgO untersucht, doch läßt sich ihren Angaben entnehmen, daß - ganz ähnlich den Gegebenheiten innerhalb des Systems $Na_2O-MgO-SiO_2$ bei 1 atm - sowohl das Forterit - als auch das Pyroxen-Schmelzvolumen weit in den Si-reichen Teil des quaternären Systems vorspringen und hier bis zu relativ niedrigen Temperaturen gemeinsame Grenzflächen ausbilden. Aus einem Flußdiagramm des Systems geht hervor, daß die Liquidusparagenesen Forsterit + Diopsid + $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ + Schmelze und Forsterit + Diopsid + $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ + Schmelze bis zu 1000°C/1atm stabil sind. Diese Temperatur liegt sogar noch 40°C unter dem Wert, bis zu dem innerhalb des Systems $Na_2O-MgO-SiO_2$ Forsterit + $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ + $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ + Schmelze bei 1 atm bei sinkender Temperatur koexistenzfähig sind.

Berücksichtigt man den besonders bei geringem P_{H_2O} stark hervortretenden Effekt des Absinkens der Liquidustemperaturen (wie er im quaternären System $Na_2O-MgO-SiO_2-H_2O$ zu verzeichnen ist), dann resultieren für eine homogene peridotitische Schmelze zwar immer noch Liquidustemperaturen der Größenordnung 1350 - 1400°C, eine alkalihaltige peridotitische Schmelze mit einem Anteil von schon auskristallisiertem Olivin wäre aber noch bei den Temperaturen rezenter basaltischer Schmelzen von 1200°C höchstwahrscheinlich in schmelzflüssigem Zustand.

Für die Kristallisation einer derartigen Schmelze müßte theoretisch nicht ausschließlich Abkühlung verantwortlich sein. Auch ein hypothetischer Na-Verlust käme als Ursache in

Frage, da dadurch die Solidustemperaturen sofort drastisch erhöht werden würden. Der geologische Geländebefund der peridotitischen Vulkanite aus dem Archaikum Kanadas (Pyke, Naldrett und Eckstrand 1973) würde einer solchen (hypothetischen) Erstarrungsweise nicht widersprechen, da die Ausbildung der Lavaströme auch die Deutung zuläßt, daß zuerst die Basis auskristallisierte, dann die Bereiche mit dem Spinifex-Gefüge und schließlich zuletzt die brekzierten Toplagen. Postuliert man einen Na-Verlust, dann bleibt bei diesen Ultrabasiten als "Abdampfrichtung" eigentlich nur der Weg von der Basis zur Oberfläche, d.h. die untersten Partien würden zuerst, die obersten zuletzt an Alkali verarmen und infolgedessen auskristallisieren.
Ein spezieller Aspekt für die Entwicklung ultrabasischer Schmelzen ergibt sich am Beispiel des Modellsystems Na_2O-MgO-SiO_2-H_2O aus der Existenz einer peritektikalen Feldergrenze zwischen dem Liquidusfeld des Forsterits und dem des Enstatits bei Drücken zwischen 1 atm und P_{H_2O} = 5 kb (Abb. 1, 32, 36, 39). Der peritektische Charakter dieser Linie ermöglicht es Mg-reichen Schmelzen bei allmählicher Abkühlung und gleichzeitig einsetzender fraktionierter Kristallisation ihre Zusammensetzung in Richtung auf Si-reichere Chemismen hin zu verändern, wobei als Mechanismen eine Abseigerung der spezifisch schwereren Forsterit-Kristalle aus der koexistierenden Schmelze oder eine Separierung der Schmelze durch "filter pressing" in Frage kämen. Der theoretisch denkbare Extremfall einer Kristallisation einer SiO_2-Phase als Ergebnis einer solchen Entwicklung unter Ungleichgewichtsbedingungen ist zwar schon bei Atmosphärendruck innerhalb des wasserfreien Systems möglich, gewinnt aber erst bei höheren H_2O-Partialdrucken petrologische Bedeutung.

Bei P_{H_2O} = 0.1 kb (Abb. 32) können durch fraktionierte Kristallisation innerhalb des Forsterit-Feldes lokalisierte Schmelzen auf dem Umweg über das Protoenstatit-Feld und gegebenenfalls die Felder der ternären wasserfreien Phasen $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$, $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ und $Na_2MgSi_4O_{10}$ die Eutektikale des Systems, an der entlang SiO_2-Phasen mit einer Schmelze und einer weiteren kristallinen Phase koexistieren, unter der Voraussetzung erreichen, daß die ursprünglichen Pauschalzusammensetzungen innerhalb des von der Feldergrenze Forsterit/Protoenstatit und der Verbindungslinie zwischen dem dar-

stellenden Punkt des Forsterits und dem Reaktionspunkt C abgegrenzten Bereich liegen. Für alle durch andere Pauschalzusammensetzungen bedingten Kristallisationspfade bildet die von Punkt C ausgehende thermische Schwelle innerhalb der Liquidusfelder $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ und $Na_2MgSi_4O_{10}$ ein unüberwindliches Hindernis.

Bei P_{H_2O} = 1 kb (Abb. 36) können Schmelzen mit innerhalb des Bereichs: Verbindungslinie zwischen dem darstellenden Punkt des Forsterits und dem Schnittpunkt der 1000°C-Isothermen mit der Feldergrenze Forsterit-/Protoenstatit sowie der Feldergrenze Forsterit/Enstatit liegenden Ausgangszusammensetzungen unter fortlaufender Fraktionierung noch an dem thermischen Maximum auf der Feldergrenze $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$/ $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ (Punkt F, Abb. 36) vorbei auf die eutektikalen Grenzen der Felder der SiO_2-Phasen zulaufen. Bei einem Druck von P_{H_2O} = 5 kb (Abb. 39) ergeben sich für eine fraktionierte Kristallisation keine diesbezüglichen Hindernisse mehr, da auf der Liquidusfläche Felder von wasserfreien Na-Mg-Silikaten nicht mehr vertreten sind.

Der Vorgang der fraktionierten Kristallisation innerhalb des Systems Na_2O-MgO-SiO_2-H_2O erscheint petrogenetisch wichtig, da er eine Erklärungsmöglichkeit - wenn auch nur innerhalb eines sehr einfachen Modellsystems - für die Genese peralkaliner saurer Magmen bietet, die nach ihrer Entstehung als selbständige In- oder Extrusionen auftreten können. Besondere Beachtung verdient dabei auch die Tatsache, daß spätestens bei P_{H_2O} = 3.5 kb eine ternäre fluide Phase innerhalb des Systems Na_2O-SiO_2-H_2O bis dicht an den SiO_2-Pol des Systems vorgerückt ist (Morey und Hesselgesser 1962), so daß auch innerhalb des quaternären Systems unter diesen Bedingungen mit einer quaternären fluiden Phase zu rechnen ist. Das Volumen dieser fluiden Phase wird sich mit steigendem Druck auf Kosten der angrenzenden Liquidusfelder ausdehnen. Bei höheren Drücken kann demnach theoretisch durch fortlaufende fraktionierte Kristallisation eine ursprünglich im Forsterit-Feld mit einer wässerigen Gasphase koexistierende Schmelze eine Si- und Na-haltige fluide Phase entwickeln, die aufgrund ihrer hohen Mobilität leicht in Nebengestein oder auch in andere Magmen einwandern könnte.

Zusammenfassung

Innerhalb des quaternären Systems Na_2O-MgO-SiO_2-H_2O wurden auf der Verbindungslinie zwischen den Zusammensetzungen $Na_2O.6MgO.8SiO_2.H_2O$ - $3Na_2O.10MgO.16SiO_2.3H_2O$ Amphibolphasen unter Hydrothermalbedingungen synthetisiert. Die für diese Phasen ermittelten Daten werden mitgeteilt. Die sythetischen Na-Mg-Amphibole stellen eine durch die Substitution Na + H = Mg verbundene Mischkristallreihe mit vollständiger Mischbarkeit zwischen den kristallchemischen Endgliedern $Na(NaMg)Mg_5[Si_8O_{22}](OH)_2$ - $Na(NaNa)Mg_5[Si_8O_{21}(OH)](OH)_2$ dar. Der substitutionsbedingte Eintritt eines Protons in die Amphibolstruktur führt zu einem neuen Amphiboltyp mit mehr als den für die Amphibolgruppe idealen zwei OH-Gruppen pro Formeleinheit. Chemisch und strukturell stehen die synthetischen Amphibolphasen dem natürlichen Amphibolendglied Richterit $Na(NaCa)Mg_5[Si_8O_{22}](OH)_2$ nahe, sie werden daher als Magnesiorichterite bezeichnet. Die Mischkristallreihe kristallisiert in einem monoklinen Gitter, es besteht jedoch hohe Wahrscheinlichkeit, daß die Elementarzelle nicht zentriert sondern primitiv ist. Mögliche kristallchemische Ursachen werden an Hand der bisher vorliegenden Erkenntnisse über die Richteritstruktur diskutiert.
Auf den Zusammensetzungen $Na_2O.5MgO.12SiO_2$, $Na_2O.2MgO.6SiO_2$, $Na_2O.MgO.4SiO_2$, $Na_2O.2MgO.4SiO_2$, $Na_2O.MgO.3SiO_2$ und $2Na_2O.3MgO.5SiO_2$ wurden die wasserfreien Na-Mg-Silikate $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$, $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$, $Na_2MgSi_4O_{10}$, $Na_2Mg_2Si_4O_{11}$, $Na_2MgSi_3O_8$ und $Na_4Mg_3Si_5O_{15}$ unter Hydrothermalbedingungen synthetisiert. Anzeichen für eine Mischkristallbildung zwischen diesen ternären Phasen ließen sich nicht feststellen. Sie zeigen eine charakteristische Neigung zu metastabiler Kristallisation.
Es wurden die Stabilitätsbeziehungen der genannten Phasen für $P_{H_2O} = P_{gesamt}$ untersucht. Die Mischkristallreihe der Magnesiorichterite wird schon bei sehr geringem P_{H_2O} durch stark druckabhängige Reaktionen zwischen wasserfreien Pha-

sen und H_2O stabil. Ein Abbau in Paragenesen mit Schmelzen an den oberen thermischen Stabilitätsgrenzen findet ebenfalls schon bei sehr niedrigem P_{H_2O} statt. Die Substitution Na + H = Mg wirkt sich nicht stabilisierend auf die Magnesiorichteritstruktur aus. Bei dem Na-armen Endglied $Na_2Mg_6[Si_8O_{22}](OH)_2$ liegt die obere thermische Stabilitätsgrenze bei P_{H_2O} = 1 kb mit 990°C um 360°C und bei P_{H_2O} = 5 kb mit 1130°C um 550°C über der des Na-reichen Endgliedes $Na_3Mg_5[Si_8O_{21}(OH)](OH)_2$. Die Schmelzkurve der Amphibolphase $Na_2Mg_6[Si_8O_{22}](OH)_2$ verläuft unterhalb der nur bis maximal P_{H_2O} = 1 kb bekannten Schmelzkurve des Richterits.

Das Stabilitätsverhalten der wasserfreien Na-Mg-Silikate weist diese sämtlich als Niederdruck-Hochtemperatur-Phasen aus. Ihr thermischer Stabilitätsbereich wird mit steigendem P_{H_2O} deutlich eingeengt, so daß ein dreieckförmiges Stabilitätsfeld resultiert. Die maximal erreichbare Druckstabilität weist die Si-reichste Phase $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ mit 2.4 kb $P_{H_2O} = P_{gesamt}$ auf. In den Stabilitätsbeziehungen der Phasen $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$, $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$, $Na_2Mg_2Si_4O_{11}$ und $Na_4Mg_3Si_5O_{15}$ äußert sich eine phasenpetrologische Besonderheit im Abbau in Liquidusparagenesen auch an der unteren thermischen Stabilitätsgrenze. An diesen Paragenesen mit Schmelzen sind immer Amphibolphasen beteiligt.

An Hand von experimentell untersuchten TX-Schnitten und der topologischen Entwicklung der Liquidusfläche werden die Kompatibilitätsbeziehungen innerhalb des Si-reichen Teils des quaternären Systems oberhalb 600°C bei P_{H_2O} = 0.1 kb, 1 kb und 5 kb diskutiert. Es wird eine charakteristische Entwicklung der Phasenbeziehungen mit steigendem P_{H_2O} von aus dem System Na_2O-MgO-SiO_2 bei 1 atm ableitbaren Solidusparagenesen zu Liquidusparagenesen aufgezeigt, in denen wasserfreie Na-Mg-Silikate immer stärker von Amphibolphasen der Magnesiorichteritreihe verdrängt werden. Oberhalb 2.4 kb P_{H_2O} sind kristalline Paragenesen innerhalb des quaternären Systems nur noch zwischen den

Phasen des Randsystems $MgO-SiO_2-H_2O$ und Amphibolphasen möglich.

Die petrologisch relevanten Aspekte des Systems $Na_2O-MgO-SiO_2-H_2O$ werden erörtert. Die kristallchemischen Beziehungen der synthetischen zu natürlichen Amphibolphasen machen wahrscheinlich, daß Magnesiorichteritphasen kaum als Komponenten natürlicher Ca- und Na-Amphibole zu erwarten sind. Protonenüberschüsse in natürlichen Vertretern dieser Gruppen werden auf die Substitution Na + H = Ca zurückgeführt. Das Fehlen von Phasen der Mischkristallreihe $Na_2Mg_6[Si_8O_{22}](OH)_2$ - $Na_3Mg_5[Si_8O_{21}(OH)](OH)_2$ in natürlichen Gesteinen wird in ursächlichem Zusammenhang mit der speziell erforderlichen Pauschalzusammensetzung gesehen. Die Stabilität wirkt sich nicht als einschränkender Faktor aus.
Die synthetische Phase $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ stellt einen wichtigen Schlüssel zum Verständnis der extraterrestrischen und terrestrischen Paragenesen mit Mineralen der Roedderit-Merrihueit-Reihe dar. Das Stabilitätsverhalten dieser Phase spricht für eine Genese der chondritischen roedderitführenden Paragenesen unter Hochtemperatur-Niederdruck-Bedingungen. Es ergeben sich Erklärungsmöglichkeiten für Prozesse bei der Chondren-Bildung.
Die Beziehungen der synthetischen Phase $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ zum Mineral Tuhualit weisen auf die Bedeutung tuhualitartiger Phasen als mögliche Tieftemperatur-Indikatoren für wasserhaltige peralkaline saure Laven hin.

Aus den Kompatibilitätsbeziehungen des quaternären Systems lassen sich petrologisch wichtige Mechanismen ableiten. An modernen kosmogenetischen Theorien wird aufgezeigt, daß das System $Na_2O-MgO-SiO_2-H_2O$ als petrogenetisches Modellsystem auf am Beginn der Entwicklungsgeschichte der Erde stehende Vorgänge anwendbar ist. Als Resultat petrologischer Prozesse wird eine Differenzierung der äußersten Zonen der frühen Erde in einen primitiven Mantel aus Forsterit-Enstatit-Gesteinen und eine primitive wasser-

haltige und sehr alkalisilikatreiche Kruste für möglich gehalten.
Das System Na_2O-MgO-SiO_2-H_2O wird als wichtiges Modellsystem für magmatogene ultrabasische Gesteine angesehen. Es wird deutlich gemacht, daß ultrabasische Schmelzen durch partielle Aufschmelzung von Forsterit-Enstatit-Muttergesteinen bei Gegenwart von H_2O und geringen Alkalimengen bei außerordentlich niedrigen Temperaturen entstehen können. In dem für eine Schmelzenbildung theoretisch ungünstigsten Fall einer Alkalikonzentration von $> 0 - 3$ Mol% Na_2O in der resultierenden Pauschalzusammensetzung ergibt sich die Möglichkeit der Schmelzenbildung schon bei 955°C/ 0.8kb P_{H_2O}. Höhere Na_2O-Konzentrationen lassen die Solidustemperaturen drastisch absinken.

Durch fraktionierte Kristallisation ultrabasischer Schmelzen des Systems Na_2O-MgO-SiO_2-H_2O lassen sich Na- und Si-reiche quaternäre fluide Phasen erzielen, die als potentielle Urheber von Na-Metasomatosen in Frage kommen.

Die experimentellen Ergebnisse werfen ein völlig neues Licht auf die Extrusionsmechanismen von erst seit kurzer Zeit aus archaischen Formationen bekannten ultrabasischen Laven. Es wird der Nachweis geführt, daß ultrabasische Schmelzen des untersuchten Systems selbst bei ungünstigster Wahl der Pauschalzusammensetzung und völligem H_2O-Verlust bei einer vorgegebenen Temperatur von 1200°C noch subaerisch extrudieren könnten.

Verzeichnis der Abbildungen

Seite

1. Das System Na_2O-MgO-SiO_2 bei 1 atm 4

2. Kristalline Phasen des Systems Na_2O-MgO-SiO_2-H_2O 12

3. Der Verlauf der die Amphibol-Mischkristallreihe $Na_2Mg_6[Si_8O_{22}](OH)_2$ - $Na_3Mg_5[Si_8O_{21}(OH)](OH)_2$ verbindenden Substitution Na + H = Mg 25

4. Diffraktometeraufnahmen der Amphibolphasen $Na_2Mg_6[Si_8O_{22}](OH)_2$ und $Na_3Mg_5[Si_8O_{21}(OH)](OH)_2$ für CuK_α -Strahlung 30

5. Variation der Gitterkonstanten $a_o.\sin\beta$ und b_o sowie von $\Delta 2\theta$ (510-261) innerhalb der Amphibol-Mischkristallreihe für CuK_α -Strahlung 37

6. Schematisierter Ausschnitt der P $2_1/m$-Amphibolstruktur 40

7. Die Kristallstruktur der Phase $K_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ 56

8. Die Kristallstruktur der Phase $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ 61

9. Halbschematische Übersicht über den Verlauf der univarianten Reaktionen (1) - (37) und die Lage der invarianten Punkte I_1 - I_{11} 72

10. Das Stabilitätsfeld der Amphibolphase $Na_2Mg_6[Si_8O_{22}](OH)_2$ 74

11. Schreinemakers-Analyse des invarianten Punktes I_4 75

12. Schreinemakers-Analyse des invarianten Punktes I_3 77

13. Das Stabilitätsfeld der Amphibolphase $Na_3Mg_5[Si_8O_{21}(OH)](OH)_2$ 82

Seite

14. Schreinemakers-Analyse des invarianten Punktes I_5 83

15. Idealisierte obere thermische Stabilitätsgrenzen von Zwischengliedern der Amphibol-Mischkristallreihe mit 20-, 40-, 60- und 80 Mol% $Na_2Mg_6[Si_8O_{22}](OH)_2$-Komponente 87

16. Der pseudobinäre TX-Schnitt $Na_2O.6MgO.8SiO_2$ - $3Na_2O.10MgO.16SiO_2$ bei P_{H_2O} = 1 kb 90

17. Das Stabilitätsfeld der Phase $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ 97

18. Schreinemakers-Analyse des invarianten Punktes I_1 98

19. Schreinemakers-Analyse des invarianten Punktes I_2 100

20. Das Stabilitätsfeld der Phase $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ 108

21. Schreinemakers-Analyse des invarianten Punktes I_{11} 111

22. Das Stabilitätsfeld der Phase $Na_2MgSi_4O_{10}$ 116

23. Schreinemakers-Analyse der invarianten Punkte I_8 und I_9 119

24. Das Stabilitätsfeld der Phase $Na_2Mg_2Si_4O_{11}$ 123

25. Schreinemakers-Analyse der invarianten Punkte I_6 und I_7 124

26. Das Stabilitätsfeld der Phase $Na_2MgSi_3O_8$ 129

27. Das Stabilitätsfeld der Phase $Na_4Mg_3Si_5O_{15}$ 134

28. Schreinemakers-Analyse des invarianten Punktes I_{10} 135

Seite

29. Die Phasenbeziehungen innerhalb des Systems SiO_2-Mg_2SiO_4-H_2O oberhalb 600°C bei P_{H_2O} = 1 kb und P_{H_2O} = 5 kb 144

30. Der pseudobinäre TX-Schnitt $Na_2O.5MgO.12SiO_2$ - $Na_2O.MgO.4SiO_2$ bei P_{H_2O} = 0.1 kb 151

31. Der pseudobinäre TX-Schnitt $Na_2O.6MgO.8SiO_2$ - $Na_2O.MgO.3SiO_2$ bei P_{H_2O} = 0.1 kb 153

32. Die Liquidusfläche des Si-reichen Teils des Systems Na_2O-MgO-SiO_2-H_2O bei P_{H_2O} = 0.1 kb 155

33. Der pseudobinäre TX-Schnitt $Na_2O.5MgO.12SiO_2$ - $Na_2O.MgO.4SiO_2$ bei P_{H_2O} = 1 kb 159

34. Der pseudobinäre TX-Schnitt $Na_2O.6MgO.8SiO_2$ - $Na_2O.MgO.3SiO_2$ bei P_{H_2O} = 1 kb 162

35. Der pseudobinäre TX-Schnitt $7MgO.8SiO_2$ - $Na_2O.6MgO.8SiO_2$ bei P_{H_2O} = 1 kb 164

36. Die Liquidusfläche des Si-reichen Teils des Systems Na_2O-MgO-SiO_2-H_2O bei P_{H_2O} = 1 kb 170

37. Der pseudobinäre TX-Schnitt $Na_2O.5MgO.12SiO_2$ - $Na_2O.MgO.4SiO_2$ bei P_{H_2O} = 5 kb 173

38. Der pseudobinäre TX-Schnitt $Na_2O.6MgO.8SiO_2$ - $Na_2O.MgO.3SiO_2$ bei P_{H_2O} = 5 kb 175

39. Die Liquidusfläche des Si-reichen Teils des Systems Na_2O-MgO-SiO_2-H_2O bei P_{H_2O} = 5 kb 177

Seite

40. Die Substitution $Na^{VIII} + H = Ca^{VIII}$ als theoretische Protonisierungsmöglichekeit für die Gruppe der Ca- und Na-Amphibole 184

41. Der Projektionspunkt der Modellzusammensetzung der Silikat-Fraktion III nach Gannapathy und Anders (1974) innerhalb des Systems Na_2O-MgO-SiO_2 212

42. Die Schmelzkurve der in Abb. 41 bezeichneten Modellzusammensetzung für $P_{H_2O} = P_{gesamt}$ von 1 atm - 5 kb 214

43. Die partielle Aufschmelzung von hypothetischen Forsterit-Enstatit-Muttergesteinen bei P_{H_2O} = 5 kb 220

44. Die partielle Aufschmelzung von hypothetischen Forsterit-Enstatit-Muttergesteinen bei P_{H_2O} = 1 kb 221

45. Die partielle Aufschmelzung von hypothetischen Forsterit-Enstatit-Muttergesteinen bei P_{H_2O} = 0.1 kb 223

Verzeichnis der Tabellen

		Seite
1.	Ferro- und Ferri-Analoga der 11 Basisamphibole	20
2.	Analysen von 13 aus Glas der Zusammensetzung $Na_2O.2MgO.4SiO_2$ hydrothermal synthetisierten Amphibolen	24
3.	Analysen von 2 aus Oxid-Mischungen der Zusammensetzung $Na_2O.6MgO.8SiO_2$ hydrothermal synthetisierten Amphibolen	26
4.	Gitterkonstanten der Amphibol-Mischkristallreihe $Na_{2+x}\ Mg_{6-x}[Si_8O_{22-x}(OH)_x](OH)_2$	29
5.	Pulver-Röntgendaten der Amphibolphase $Na_2Mg_6[Si_8O_{22}](OH)_2$ für CuK_α -Strahlung	34
6.	Pulver-Röntgendaten der Amphibolphase $Na_3Mg_5[Si_8O_{21}(OH)](OH)_2$ für CuK_α -Strahlung	35
7.	Variation der Gitterkonstanten synthetischer Richteritphasen in Abhängigkeit von Substitutionen in den Positionen A, M_4, $M_1+M_2+M_3$ und O_3	58
8.	Pulver-Röntgendaten der Phase $Na_2Mg_5Si_{12}O_{30}$ für CuK_α -Strahlung	58
9.	Pulver-Röntgendaten der Phase $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ für CuK_α -Strahlung	62
10.	Pulver-Röntgendaten der Phase $Na_2MgSi_4O_{10}$ für CuK_α -Strahlung	64
11.	Pulver-Röntgendaten der Phase $Na_2Mg_2Si_4O_{11}$ für CuK_α -Strahlung	65

Seite

12. Pulver-Röntgendaten der Phase $Na_2MgSi_3O_8$ für CuK_α -Strahlung 66

13. Pulver-Röntgendaten der Phase $Na_4Mg_3Si_5O_{15}$ für CuK_α -Strahlung 67

14. Pulver-Röntgendaten der unbekannten "phyllosilikatähnlichen" Phase X für CuK_α -Strahlung 69

15. Hydrothermal-Versuche auf der Zusammensetzung $Na_2O.6MgO.8SiO_2$ 80

16. Hydrothermal-Versuche auf der Zusammensetzung $3Na_2O.10MgO.16SiO_2$ 88

17. Hydrothermal-Versuche auf der Zusammensetzung HMR20/MR80 92

18. Hydrothermal-Versuche auf der Zusammensetzung HMR40/MR60 93

19. Hydrothermal-Versuche auf der Zusammensetzung HMR60/MR40 94

20. Hydrothermal-Versuche auf der Zusammensetzung HMR80/MR20 95

21. Hydrothermal-Versuche auf der Zusammensetzung $Na_2O.5MgO.12SiO_2$ 103

22. Hydrothermal-Versuche auf der Zusammensetzung $Na_2O.2MgO.6SiO_2$ 113

23. Hydrothermal-Versuche auf der Zusammensetzung $Na_2O.MgO.4SiO_2$ 120

24. Hydrothermal-Versuche auf der Zusammensetzung $Na_2O.2MgO.4SiO_2$ 127

Seite

25. Hydrothermal-Versuche auf der Zusammensetzung $Na_2O.\ MgO.3SiO_2$ 131

26. Hydrothermal-Versuche auf der Zusammensetzung $2Na_2O.3MgO.5SiO_2$ 137

27. Hydrothermal-Versuche auf den Zusammensetzungen: A80/MR20 - A20/MR80 165

28. Hydrothermal-Versuche auf den Zusammensetzungen: $2Na_2O:16MgO:27SiO_2$, $2Na_2O:17MgO:30SiO_2$, $3Na_2O:16MgO:36SiO_2$, $3\ Na_2O:19MgO:34SiO_2$, $3Na_2O:11MgO:23SiO_2$ und $Na_2O:14MgO:15SiO_2$ 167

29. Natürliche Amphibolphasen der Na- und Ca-Gruppe mit (OH)-Überschuß 182

30. Gitterkonstanten, Brechnungsindizes und Dichten von synthetischen Phasen und Mineralen der Osumilitgruppe 190

31. Natürliche Vorkommen von Mineralen der Roedderit-Merrihueit-Gruppe 191

32. I. Gitterkonstanten und optische Konstanten der synthetischen Phase $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$ und des natürlichen Tuhualits $(Na,K)_2Fe^{3+}_2Fe^{2+}_3Si_{12}O_{30}.H_2O$ von Mayor Island, Neuseeland 199
II. Chemische Analysen des Tuhualits von Mayor Island, Neuseeland 199

33. Chemische Zusammensetzung der Silikat-Fraktion III aus dem Modell von Gannapathy und Anders (1974) 210

34. Chemische Analysen einiger magmatogener ultrabasischer Gesteine 227

Literaturverzeichnis

ANASTASIOU, P. & SEIFERT, F.: Solid solubility of Al_2O_3 in enstatite at high temperatures and 1 - 5 kb water pressure. -- Contr. Mineral. and Petrol. 34, 272 - 287 (1972).

ANDERS, E.: Chemical processes in the early solar system, as inferred from meteorites. -- Accounts Chem. Res. 1, 289 - 298 (1968).

ANDERSON, D. L.: The origin of the moon. -- Nature 239, 263 - 265 (1972).

--- : The composition and the origin of the moon. -- Earth. Planet. Sci. Lett. 18, 301 - 306 (1973).

A.S.T.M.: X-ray powder data file. -- Amer. Soc. f. Test. Mat., Philadelphia 1960 f.

BAKER, C. L., JUE, L.R. & WILLS, J. H.: The system Na_2O-SiO_2-H_2O at 50, 70 and 90°. -- J. Amer. Chem. Soc. 72, 5369 - 5382 (1950).

BANCROFT, G. M. & BURNS, R. G.: Mössbauer and absorption spectral study of alkali amphiboles. -- Mineral. Soc. Amer. Spec. Pap. 2, 137 - 148 (1969).

BASS, M. N.: Montmorillonite and serpentine in Orgueil meteorite. -- Geochim. Cosmochim Acta 35, 139 - 147 (1971).

BOETTCHER, A. L.: The system CaO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O at high pressures and temperatures. -- J. Petrol. 11, 337 - 379 (1970).

BORG, J. Y. & SMITH, D. K.: Calculated x-ray powder patterns for silicate minerals. -- Geol. Soc. Amer., Memoir 122 896 p., Bolder/Col. 1969

BOWEN, N. L. & ANDERSEN, O.: The binary system MgO-SiO_2. -- Amer. J. Sci. 37, 487 - 500 (1914).

--- & SCHAIRER, J. F.: The system MgO-FeO-SiO_2. -- Amer. J. Sci. 29, 151 - 217 (1935).

--- & TUTTLE, O. F.: The system MgO-SiO_2-H_2O. -- Bull. Geol. Soc. Amer. 60, 439 - 460 (1949.

BOWN, M. G.: A new amphibole polymorph in intergrowth with tremolite: clino-anthophyllite? (abstract). -- Amer. Mineral. 51, 259 - 260 (1966).

BOYD, F. R., ENGLAND, J. L. & DAVIS, B. T. C.: Effect of pressure on the melting and polymorphism of enstatite, $MgSiO_3$. -- Journ. Geophys. Res. 69, 2101 - 2109 (1964).

BOWN, G. E. & GIBBS, G. V.: Refinement of the crystal structure of osumilite. -- Amer. Mineral. 54, 101 - 116 (1969).

BUNCH, T. E. & FUCHS, L. H.: Yagiite, a new sodium-magnesium analogue of osumilite. -- Amer. Mineral. 54, 14 - 18 (1969).

BUNZEL, E. G. & KOHLMEYER, E. J.: Über das thermische Verhalten von Natriumverbindungen, im besonderen von Natriumoxid und Natriumsulfid und ihre Reaktionen mit Metallen. -- Z. anorg. Chem. 254, 1 - 63 (1947).

BURNHAM, C. W.: Lattice constant refinement. -- Carnegie Inst. Wash. Year Book 61, 132 - 135 (1962).

CAMERON, M. & GIBBS, G. V.: Refinement of the crystal structure of two synthetic fluor-richterites. -- Carnegie Inst. Wash., Year Book 70, 150 - 153 (1971).

--- --- : The crystal structure and bonding of fluor-tremolite: A comparison with hydroxyl tremolite. -- Amer. Mineral. 58, 879 - 888 (1973).

CARTER, P. T. & IBRAHIM, M.: The ternary system Na_2O-FeO-SiO_2. -- Jour. Soc. Glass. Tech. 36, 142 - 163 (1952).

CHALLIS, G. A.: High-temperature contact metamorphism at the Red Hills Ultramafic Intrusion - Wairau Valley - New Zealand. -- J. Petrol. 6, 395 - 419 (1965).

CHARLES, R. W.: Phase equilibria of the richterite and members $Na_2CaMg_5Si_8O_{22}(OH)_2$ and $Na_2CaFe_5Si_8O_{22}(OH)_2$. -- Carnegie Inst. Wash., Year Book 71, 506 - 510 (1972a).

--- : Physical properties of synthetic richterites. -- Carnegie Inst. Wash., Year Book 71, 510 - 513 (1972b).

--- : The physical properties of the Mg-Fe-richterites. -- Amer. Mineral. 59, 518 - 528 (1974).

--- : The phase equilibria of richterite and ferrorichterite. -- Amer. Mineral. 60, 367 - 374 (1975).

CLARK, R. H. & FYFE, W. S.: Ultrabasic liquids. -- Nature 191, 158 - 159 (1961).

CLARK, S.P., TUREKIAN, K. K. & GROSSMAN, L.: Model for the early history of the earth. -- In: The nature of the solid earth, ed. E. C. ROBERTSON, pp. 3 - 18, McGraw-Hill, New York 1972.

CRADWICK, M. E. & TAYLOR, H. F. W.: The crystal structure of $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$. -- Acta Cryst. B 28, 3583 - 3587 (1972).

--- , SHADID, K. A. & TAYLOR, H. F. W.: Crystal structure of $Na_2Mg_2Si_6O_{15}$. -- Nature Phys. Sci. 236 110 (1972).

D'ANS, J. & LÖFFLER, J.: Untersuchungen im Dreistoffsystem Na_2O-SiO_2-ZrO_2. -- Z. anorg. allg. Chem. 191, 1 - 35 (1930).

DAVIS, B. T. C. & ENGLAND, J. L.: The melting of forsterite up to 50 kilobars. -- J. Geophys. Res. 69, 1113 - 1116 (1964).

DEER, W. A., HOWIE, R. A. & ZUSSMAN, J.: Rock-forming minerals. Vol. 2, Chain silicates. 379 p., Longmans etc., London 1967.

DODD. R. T., SCHMUS, W. R. van & KOFMAN, D. M.: A survey of the unequilibrated ordinary chondrites. -- Geochim. Cosmochim. Acta 31, 921 - 951 (1967).

--- --- & MARVIN, U. B.: Merrihueite, a new alkali-ferromagnesium silicate from Mezö-Madaras chondrite. -- Science 149, 972 - 974 (1965).

--- --- --- : Significance of iron-rich silicates in the Mezö-Madaras chondrite. -- Amer. Mineral. 51, 1177 - 1191 (1966).

DONNAY, G. & DONNAY, J. D. H.: Crystal geometry of some alkali silicates. -- Amer. Mineral. 38, 163 - 171 (1953).

ERNST, W. G.: Minerals, rocks and inorganic materials. Vol. 1. Amphiboles - crystal chemistry, phase relations, and occurrence. 125 p., Springer Verlag, Berlin etc. 1968.

EUCKEN, A.: Physikalisch-chemische Betrachtungen über die früheste Entwicklungsgeschichte der Erde. -- Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, Math.-Phys. Kl., Heft 1 1 - 25 (1944).

EUGSTER, H. P.: Hydrous sodium silicates from Lake Magadi, Kenya: Precursors of bedded cherts. -- Science 157 1177 - 1180 (1967).

--- : Inorganic bedded cherts from the Magadi area, Kenya. -- Contr. Mineral. and Petrol. 22, 1 - 31 (1969).

FAHEY, J. J., ROSS, M. & AXELROD, J. M.: Loughlinite, a new hydrous sodium magnesium silicate. -- Amer. Mineral. 45, 270 - 281 (1960).

FEDOSEEV, A. D., MAKAROVA, T. A., NESTERCUK, N. I. & SIPOVSKIJ, D. P.: Die Hydrothermalsynthese faseriger Amphibole und die Untersuchung einiger ihrer Eigenschaften. -- Kristall u. Technik 3, 95 - 102 (1968).

FORBES, W. C.: Synthesis and stability relations of richterite, $Na_2CaMg_5Si_8O_{22}(OH)_2$. -- Amer. Mineral. 56, 997 - 1004 (1971).

FRIEDMAN, I.: Immiscibility in the system H_2O-Na_2O-SiO_2. Amer. Chem. Soc. Jour. 72, 4570 - 4574 (1950).

FUCHS, L, FRONDEL, C. & KLEIN, C.: Roedderite, a new mineral from Indarch meteorite. -- Amer. Mineral. 51, 949 - 955 (1966).

GANAPATHY, R. & ANDERS, E.: Bulk composition of the moon an earth, estimated from meteorites. -- Proc. Fifth. Lunar Sci. Conf., Geochim. Cosmochim. Acta, Suppl. 5, Vol. 2, 1181 - 1206, Pergamon (1974).

GAY, P., BANCROFT, G. M. & BOWN, M. G.: Diffraction and Mössbauer studies of minerals from lunar soils and rocks. -- Proc. Apollo 11 Lunar Sci. Conf., Geochim. Cosmochim. Acta, Suppl. 1, Vol. 1, 481 - 497, Pergamon (1970).

GHOSH, T. K.: A study of temperature conditions at igneous contacts with certain Permian coals of India. -- Econ. Geol. 62, 109 - 117 (1967).

GIBBS, G. V., MILLER, J. L. & SHELL, H. R.: Synthetic fluor-magnesiorichterite. -- Amer. Mineral. 47, 75-82 (1962).

GIER, T. E., COX, N. L. & YOUNG, H.S.: The hydrothermal synthesis of sodium amphiboles. -- Inorganic Chemistry 3, 1001 - 1004 (1964).

GLASUNOW, O. M., AFONIN, W. P., PERFILJEWA, L. A. & FROLOWA, L. P.: The primary form of K and Na concentration in ultramafics. (Trans. from Geokhimiya 4, 622 - 625, 1973). --Geochemistry International 4, 471 - 474 (1973).

GOLDSTEIN, J. I. & AXON, H. J.: The Widmanstätten figure in iron meteorites. -- Naturwissenschaften 60, 313 - 312 (1973).

GREEN, D. H.: Genesis of Archaen perioditic magmas and constraints on Archaen geothermal gradients and tectonics. -- Geology 3, 15 - 18 (1975).

--- , NICHOLLS, I. A., VILJOEN, M. & VILJOEN, R.: Experimental demonstation of the existence of peridotitic liquids in earliest Arachaen magmatism. -- Geology 3, 11 - 14 (1975).

GREENWOOD, H. J.: The synthesis and stability of anthophyllite. -- J. Petrol. 4, 317 - 351 (1963)

GREIG, J. W.: Immiscibility in silicate melts. -- Amer. J. Sci. 13, No. 73, 1 - 44, 133 - 154 (1927).

GROSSMAN, L.: Condensation of the primitive solar nebula. -- Geochim. Cosmochim. Acta 36, 597 - 619 (1972).

--- & LARIMER, J. W.: Early chemical history of the solar system. -- Rev. Geophysics Space Physics 12 71 - 101 (1974).

GUDE, A. J. & SHEPPARD, R. A.: Silhydrite, $3SiO_2.H_2O$, a new mineral from Trinity County, California. -- Amer. Mineral. 57, 1053 - 1065 (1972).

HAMILTON, W. & MOUNTJOY, W.: Alkali content of alpine ultramafic rocks. -- Geochim. Cosmochim. Acta 29 661 - 671 (1965).

HESS, H. H.: A primary peridotite magma. -- Amer. J. Sci. 5th Ser. 35, No. 209, 321 - 344 (1938).

--- : Serpentines, orogeny, and epeirogeny. In: Crust of the earth (Poldervaart ed.). -- Geol. Soc. Amer. Spec. Pap. 62, 391 - 407 (1955).

HOLSER, W. T. & KENNEDY, G. C.: Properties of water. Part V. Pressure-Volume-temperature relations of water in the range 400 - 1000°C and 100 - 1400 bars. -- Amer. J. Sci. 257, 71 - 77 (1959).

HOYLE, F. & WICKRAMASINGHE, N. C.: Condensation of the planets. -- Nature 217, 415 - 418 (1968).

HUBERT, Y., GUTH, J.-L. & WEY, R.: Attaque acide de différentes formes de $Na_2Si_2O_5$. Préparation d'une nouvelle silice hydratée cristallisée. -- Compt. Rend. Acad. Sc. Paris 278, 1453 - 1455 (1974).

HUEBNER, J. S. & PAPIKE, J. J.: Synthesis and crystal chemistry of sodium-potassium richterite $(Na,K)NaCaMg_5Si_8O_{22}(OH,F)_2$: A model for amphiboles. -- Amer. Mineral. 55, 1973 - 1992 (1970).

HUTTON, C. O.: Re-examination of the mineral tuhualite. -- Mineral. Mag. 31, 96-106 (1956)

IIYAMA, J. T.: Synthèse hydrothermale à 750°C, 1000 bars dans le système Na_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O d'amphiboles orthorhombiques et monocliniques. -- Compt. Rend. Acad. Sc. Paris 256, 966 - 967 (1963).

ILER, R. K.: Ion exchange properties of crystalline hydrated silica. -- J. Colloid Sci. 19, 648 - 657 (1964).

JAEGER, J. C.: Temperatures outside a cooling intrusive sheet. -- Amer. J. Sci. 257, 44 - 54 (1959).

JAMIESON, P. B.: Crystal structure of $Na_2Si_3O_7$: A new type of sheet silicate. -- Nature 214, 794 - 796 (1967).

KAUTZ, K., MÜLLER, G & SCHNEIDER, W.: Bestimmung der Gitterkonstanten und Raumgruppen des Natriumorthosilikats (Na_4SiO_4) und des Natriumpyrosilikats ($Na_4Si_2O_7$) und Untersuchung ihrer Stabilitätsbereiche mit einer Hochtemperaturkamera. -- Glastechn. Ber. 43, 377 - 381 (1970).

KENNEDY, G. C.: Pressure-volume-temperature relations in water at elevated temperatures and pressures. -- Amer. J. Sci. 248, 540 - 564 (1950)

--- , WASSERBURG, G. J., HEARD, H. C. & NEWTON, R. C.: The upper three-phase region in the system SiO_2-H_2O. -- Amer. J. Sci. 260, 501 - 521 (1962).

KHAN, A. A., BAUR, W. H. & FORBES, W. C.: Synthetic magnesium merrihueite, dipotassium pentamagnesium duodesilicate: a tetrahedra framework crystal structure. -- Acta Cryst. B 28, 267 - 272 (1972).

KRACEK, F. C.: The system sodium oxide - silica. -- Phys. Chem. Jour. 34, 1583 - 1598 (1930).

KUHN, A.: Synthese und Eigenschaften, insbesondere Infrarot-Spektren von Amphibolen in den Systemen Na_2O-MgO-SiO_2-H_2O bzw. D_2O. -- Diplomarbeit, 68 S., Bochum 1974

KUSHIRO, I.: The system forsterite - diopside - silica with and without water at high pressures. -- Amer. J. Sci. 267 A, 269 - 294 (1969).

--- , YODER, H. S. & NISHIKAWA, M.: Effect of water on the melting of enstatite. -- Geol. Soc. America Bull. 79, 1685 - 1692 (1968).

LANGER, K.: On the semi-micro determination of silica in natural silicates by photometry of ß-molybdosilicic acid. -- Z. Anal. Chem. 245, 139 - 148 (1969).

--- : Arbeitsvorschriften zur Gesteins- und Mineralanalyse. Institut für Mineralogie, Ruhr-Universität Bochum. Interne Anleitung (1971).

LARIMER, J. W. & ANDERS, E.: Chemical fractionations in meteorites, 2. Abundance patterns and their interpretation. -- Geochim. Cosmochim. Acta 31, 1239 - 1270 (1967).

LEWIS, J. S.: Metal/silicate fractionation in the solar system. -- Earth Planet. Sci. Lett. 15, 286 - 290 (1972).

LUTH, W. C. & TUTTLE, O. F.: Externally heated cold-seal pressure vessels for use to 10.000 bars and 750°C. -- Amer. Mineral. 48, 1401 - 1403 (1963).

MC ATEE, J. L., HOUSE, R. & EUGSTER, P.: Magadiite from Trinity County, California. -- Amer. Mineral. 53, 2061 - 2069 (1968).

MC CULLOCH, L.: A new highly siliceous soda-silica compound. -- J. Amer. Chem. Soc. 74, 2453 - 2456 (1952).

MERLINO, S.: Tuhualite crystal structure. -- Science 166 1399 - 1401 (1969).

MIYASHIRO, A.: Osumilite, a new silicate mineral and its crystal structure. -- Amer. Mineral 41, 104 - 116 (1956).

MOORE, P. B.: Joesmithite, a new amphibole-like mineral from Langban. -- Ark. Mineral. Geol. 4, 487 - 492 (1968).

-- : Joesmithite: A novel amphibole crystal chemistry. -- Mineral. Soc. Amer. Spec. Pap. 2, 111 - 115 (1969).

MOREY, G. W. & HESSELGESSER, J. H.: The system H_2O-Na_2O-SiO_2 at 400°C. -- Amer. J. Sci. 250, Bowen Vol., 343 - 371 (1952).

--- & INGERSON, E.: The system water - sodium disilicate. -- Amer. J. Sci. 35 A, 217 - 225 (1938).

NESBITT, R. W.: Skeletal crystal forms in the ultramafic rocks of the Yilgarn Block, Western Australia: Evidence for an Archaen ultramafic liquid. -- Geol. Soc. Australia Spec. Pub. 3, 331 - 350 (1971).

NICHOLLS, J. & CARMICHAEL, J. S. E.: Paralkaline acid liquids: A petrological study. -- Contr. Mineral. and Petrol. 20, 268 - 294 (1969).

OLSEN, E.: A new occurrence of roedderite and its bearing on the osumilite-type minerals. -- Amer. Mineral. 52, 1519 - 1523 (1967a).

--- : Amphibole: First occurrence in a meteorite. -- Science 156, 61 - 62 (1967b).

--- & BUNCH, T. E.: Compositions of natural osumilites. -- Amer. Mineral. 55, 875 - 879 (1970).

--- & FUCHS, L.: Krinovite, $NaMg_2CrSi_3O_{10}$: A new meteorite mineral. -- Science 161, 786 - 787 (1968).

--- , HUEBNER, j. S., DOUGLAS, J. A. V. & PLANT, A. G.: Meteoritic amphiboles. -- Amer. Mineral. 58, 869 - 872 (1973).

ONUMA, A., CLAYTON, R. N. & MAYEDA, T. K.: Oxygen isotope cosmothermometer. -- Geochim. Cosmochim. Acta 36, 169 - 188 (1972).

OSBORN, E. F., VRIES, R. C. de, GEE, G. K. & KRANER, H. M: Liquidus diagrams for the system CaO-MgO-SiO_2 with additions of Al_2O_3 between 5 and 35 wt%. -- Trans. AIME 200, 38 - 39 (1954).

OSTROVSKY, I. A.: PT-diagram of the system SiO_2-H_2O. -- Geol. J. 5, 127 - 134 (1966).

PAPST, A.: The structure of leached gillespite, a sheet silicate. -- Amer. Mineral. 43, 970 - 980 (1958).

PAPIKE, J. J. & ROSS, M.: Gedrites: Crystal structures and intracrystalline cation distributions. -- Amer. Mineral. 55, 1945 - 1972 (1970).

--- , ROSS, M. & CLARK, J. R.: Crystal-chemical characterization of clinoamphiboles based on five new structure refinements. -- Mineral. Soc. Amer. Spec. Pap. 2, 117 - 136 (1969).

PHILLIPS, R.: Amphibole compositional space. -- Min. Mag. 35, 945 - 952 (1966).

--- & LAYTON, W.: The calciferous and alkali amphiboles. -- Min. Mag. 33, 1097 - 1109 (1964).

PYKE, D. R., NALDRETT, A. J. & ECKSTRAND, O. R.: Archaen ultramafic flows in Munroe Township, Ontario. -- Geol. Soc. America Bull. 84, 955 - 977 (1973).

QUENSEL, P.: The alkaline rocks of Almunge. -- Bull. Geol. Inst. Upsala 12, p. 146 (1914).

REED, J. J.: Soda-metasomatized argillites associated with the Nelson Ultramafic Belt. -- New Zealand Geol. Geophys. 2, 905 - 915 (1959 a).

--- : Chemical and modal composition of dunite from Dun Mountain, Nelson. -- New Zealand Geol. Geophys. 2, 916 - 919 (1959 b).

RINGWOOD, A. E.: Chemical evolution of the terrestrial planets. -- Geochim. Cosmochim. Acta 30, 41 - 104 (1966).

--- : Origin of the moon: The precipitation hypothesis. -- Earth Planet. Sci. Lett. 8, 131 - 140 (1970).

ROEDDER, E. W.: The system K_2O-MgO-SiO_2. -- Amer. J. Sci. 249, 81 - 130, 224 - 248 (1951).

ROBINSON, P. & JAFFE, H. W.: Chemographic exploration of amphibole assemblages from central Massachusetts and southwestern New Hampshire. -- Mineral. Soc. Amer. Spec. Pap. 2, 251 - 274 (1969).

--- , ROSS, M. & JAFFE, H. W.: Composition of the anthophyllite-gedrite series, comparison of gedrite and hornblende, and the anthophyllite-gedrite solvus. -- Amer. Mineral 56, 1005 - 1041 (1971).

ROSS, M., PAPIKE, J. J. & SHAW, K. W.: Exsolution textures in amphiboles as indicators of subsolidus thermal histories. -- Mineral. Soc. Amer. Spec. Pap. 2, 275 - 299 (1969).

--- --- & WEIBLEN, P. W.: Exsolution in clinoamphiboles. -- Science 159, 1099 - 1102 (1968).

ROWE, J. J., FOURNIER, R. O. & MOREY, G. W.: The system water - sodium oxide - silicon dioxide at 200, 250 and 300°. -- Inorg. Chem. 6, 1183 - 1188 (1967).

SCHAIRER, J. F.: Melting relations of the common rock-forming oxides. -- J. Amer. Ceram. Soc. 40, 215 - 235 (1957).

--- & YODER, H. S.: The joins $Na_2O.5MgO.12SiO_2$-sodium disilicate and $2Na_2O.3MgO.5SiO_2$ - sodium disilicate in the system Na_2O-MgO.SiO_2. -- Carnegie Inst. Wash., Year Book 69, 157 - 163 (1970).

--- --- & KEENE, A. G.: The systems Na_2O-MgO-SiO_2 and Na_2O-FeO-SiO_2. -- Carnegie Inst. Wash., Year Book 53, 123 - 125 (1954).

SCHMUS, R. W. van & WOOD, J. A.: A chemical-petrologic classification for the chondritic meteorites. -- Geochim. Cosmochim. Acta 31, 747 - 765 (1967).

SCHREYER, W. & SCHAIRER, J. F.: Metastable osumilite- and petalite-type phases in the system MgO-Al_2O_3-SiO_2. -- Amer. Mineral. 47, 90 - 104 (1962).

--- & SEIFERT, F.: Synthetic amphiboles in the system Na_2O-MgO.SiO_2-H_2O and their significance for the chemistry of natural amphiboles (abstract). Proc. 5th Gen. Meeting I.M.A., Cambridge (1966).

--- --- : Metastability of an osumilite end member in the system K_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O and its possible bearing on the rarity of natural osumilites. -- Contr. Mineral. and Petrol. 14, 343 - 358 (1967).

--- & YODER, H. S.: The system Mg-cordierite - H_2O and related rocks. -- Neues Jb. Min. Abh. 101, 271 - 342 (1964).

SCLAR, C.B., GARRISON, L. C. & STEWART, O. M.: Effect of water vapor on the melting of forsterite and enstatite at 20 kilobars (abstract). -- Am. Geophys. Union Trans. 49, 355 - 356 (1968).

SEIFERT, F.: Synthese von Glimmerphasen im System K_2O-MgO-SiO_2-H_2O und ihre Beziehungen zu den Phlogopiten. -- Diss., 140 S., Kiel 1966.

--- : Das petrogenetische P_{H_2O}-T-Netz des Systems MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O im Druck-Temperatur-Bereich 0 - 7 kb, 400 - 1250°C. -- Hab.-Schrift, 154 S., Bochum 1970.

--- : Stability of sapphirine: A study of the aluminous part of the system MgO-Al_2O_3-SiO_2(-H_2O). -- J. Geol. 82, 173 - 204 (1974).

--- & LANGER, K.: Arbeitsvorschriften und Tabellen zum Praktikum "Experimentelle Petrologie". Institut für Mineralogie, Ruhr-Universität Bochum. Interne Anleitung (1971).

--- & SCHREYER, W.: Synthesis of a new mica, $KMg_{2.5}Si_4O_{10}(OH)_2$. -- Amer. Mineral. 50, 1114 - 1118 (1965).

--- --- : Fluide Phasen im System K_2O-MgO-SiO_2-H_2O und ihre mögliche Bedeutung für die Entstehung ultrabasischer Gesteine, -- Ber. Bunsenges. 70, 1045 - 1050 (1966).

--- --- : Die Möglichkeit der Entstehung ultrabasischer Magmen bei Gegenwart geringer Alkalimengen. -- Geol. Rdsch. 57, 349 - 362 (1967).

--- --- : Stability relations of $K_2Mg_5Si_{12}O_{30}$, end member of the merrihueite-roedderite group of meteorite minerals. -- Contr. Mineral. and Petrol. 22, 190 - 207 (1969).

--- --- : Synthesis and stability of micas in the system K_2O-MgO-SiO_2-H_2O and their relations to phlogopite. -- Contr. Mineral. and Petrol. 30, 196 - 215 (1971).

SEMET, M. P.: A crystal-chemical study of synthetic magnesiohastingsite. -- Amer. Mineral. 58, 480 - 494 (1973).

SHADID, K. A. & GLASSER, F. P.: Phase equilibria in the glass forming region of the system Na_2O-CaO-MgO-SiO_2. -- Physics Chem. Glasses 13. 27 - 42 (1972).

SHANNON, R. D. & PREWITT, C. T.: Effective ionic radii in oxides and fluorides. -- Acta Cryst. B 25, 925 - 946 (1969).

SHIMAZU, Y.: Thermodynamical aspects of formation processes of the terrestrial planets and meteorites. -- Icarus 6, 143 - 174 (1967).

SMYTH, J. R.: Experimental study on the polymorphism of enstatite. -- Amer. Mineral. 59, 345 - 352 (1974).

SOSMAN, R. B.: Evidence of the intrusion-temperature of peridotite. -- Amer. J. Sci. 35 A, 353 - 359 (1938).

STEWART, D. B.: Four-phase curve in the system $CaAl_2Si_2O_8$ - SiO_2 - H_2O between 1 and 10 kilobars. -- Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt. 47, 35 - 59 (1967).

TATSUMOTO, M., KNIGHT, R. J. & ALLEGRE, C. J.: Time differences in the formation of meteorites as determined from the ratios lead-207 to lead-206. -- Science 180 1279 - 1283 (1973).

TILTON, G. R.: Isotopic lead ages of chondritic meteorites. -- Earth Planet. Sci. Lett. 19, 321 - 329 (1973).

TUREKIAN, K. K. & CLARK, S. P.: Inhomogeneous accumulation of the earth from the primitive solar nebula. -- Earth Planet. Sci. Lett. 6, 346 - 348 (1969).

TUTTLE, O. F. & BOWEN, N. L.: Origin of granite in the light of experimental studies in the system $NaAlSi_3O_8$ - $KAlSi_3O_8$ - SiO_2 - H_2O. -- Geol. Soc. America Mem. 74, 153 p. (1958).

--- & FRIEDMAN, I. I.: Liquid immiscibility in the system H_2O-Na_2O-SiO_2. -- Am. Chem. Soc. Jour. 70, 919 - 926 (1948).

VILJOEN, M. J. & VILJOEN, R. P.: Evidence for the existence of a mobile extrusive peridotitic magma from the Komati Formation of the Onverwacht group. -- Geol. Soc. South Africa Spec. Pub. 2, Upper Mantle Project, 87 - 112 (1969).

WARNER, R. D.: Liquidus relations in the system CaO-MgO-SiO_2-H_2O at 10 kb P_{H_2O} and their petrologic significance. -- Amer. J. Sci. 273, 925 - 946 (1973).

WARREN, B. E.: The structure of tremolite. -- Ztschr. Krist. 75, 42 - 57 (1929).

WHITTAKER, E. J. W.: The crystal chemistry of the amphiboles. -- Acta Cryst. 13, 291 - 298 (1960).

--- : Madelung energies and site preferences in amphiboles. I. -- Amer. Mineral. 56, 980 - 996 (1971).

WILLIAMSON, J. & GLASSER, F. P.: Phase relations in the system $Na_2Si_2O_5$ - SiO_2. -- Science 148, 1589 - 1591 (1965).

--- --- : The crystallisation of $Na_2O.2SiO_2$-SiO_2 glasses. -- Physics Chem. Glasses 7, No. 4, 127 - 138 (1966).

WITTE, P. & LANGER, K.: Analytische und infrarotspektroskopische Untersuchung von synthetischen Na-Mg-Amphibolen. -- Vortrag DMG-Tagung, Bern 1969.

WITTE, P., LANGER, K.; SEIFERT, F. & SCHREYER, W.: Synthetische Amphibole mit OH-Überschuß im System Na_2O-MgO-SiO_2-H_2O. -- Naturwissenschaften 56, 414 - 415 (1969).

WODTKE, F. & LIEBAU, F.: Über die Darstellung zweier Modifikationen der Phyllokieselsäure $H_2Si_2O_5$. -- Z. Anorg. Allg. Chem. 335, 178 - 188 (1965).

YODER, H. S. & KUSHIRO, I.: Melting of a hydrous phase: phlogopite. -- Amer. J. Sci. 267-A, Schairer Vol., 558 - 562 (1969).

ZUSSMAN, J.: A re-examination of the structure of tremolite. -- Acta Cryst. 12, 309 - 312 (1959).

Dissertationsdruck
GmbH & Co. KG.
86 Bamberg · Hohe-Kreuz-Str. 9b · Tel. 0951/21617[5 4414]

M. SCHADEL